Postverlagsort Dresden

BAND 87 MAI 1939 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
JUN 22 1939
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Danzig-Langfuhr.

Kludzynski, L., und **W. Klemm** (Danzig-Langfuhr), Beiträge zur Kenntnis der Mineralgerbung, insbesondere der Kobaltgerbung (mit 3 Abb.) 113

Aus der University of Idaho, Moscow, Idaho, USA.

van Hook, A. (Idaho, USA.), Übersättigung und Bildung von Liesegang'schen Ringen, III. 125

Aus der London Midland and Scottish Railway Company, Research Laboratory, Derby.

Schnurmann, R. (Derby), Zur Ermittlung der Porenweite keramischer Filter und von Glasfiltern durch die Systeme Luft/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Flüssigkeit . 127

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Ostwald, Wo. (Leipzig), Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient. I. Die Adsorption von Säuren an Kohle (mit 16 Abb.) . . . 128

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Polson, A. (Upsala), Untersuchungen über die Diffusionskonstanten der Proteine (mit 15 Abb.) 149

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Svensson, H. (Upsala), Direkte photographische Aufnahme von Elektrophorese-Diagrammen (mit 5 Abb.) 181

Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka, Japan.

Sata, N. (Osaka, Japan), Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. VI. Mitteilung: Über den Einfluß von Ultraschall auf das Drehungsvermögen von hochmolekularen Substanzen kolloider Natur. I. Versuche an Gelatinelösungen (mit 4 Abb.) 186

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.

Kanamaru, K. (Tokio), Über den Alterungsvorgang von Nitrozellulose in verschiedenen Medien (mit 7 Abb.) 191

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Freien Universität Polens, Warschau.

Lachs, H., Kronman, J., und **I. Żurawicki** (Warschau), Über die Heterogenität verschiedener Zellulosearten, III. 195

Ostwald, Wo. (Leizig), Nachtrag zur Arbeit: Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität. XI. Der Einfluß der Ionenspreizung 199

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Haevecker, H. (Berlin), Kolloidchemie des Mehles, Teiges und Brotes 199

Referate:

I. Grenzschichtforschung 207
II. Film- und Fadenforschung 208
III. Kolloidforschung 210
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 217
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 219
VI. Biochemie und Medizin 220
VII. Technische Kolloidforschung 225

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Bücherbesprechungen:

Ziegelmayer, W., Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung, 3. Aufl. . . . 236
Eistert, B., Tautomerie und Mesomerie. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Heft 40 236
Mellanby-London, E., und L. Ruzicka-Zürich, Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Band 2 236
Wolf, L., u. H.-G. Trieschmann. Praktische Einführung in die Physikalische Chemie. I. Teil: Moleküle und Kräfte. II. Teil: Die chemische Reaktion 236
Bauer, H. A., Grundlagen der Atomphysik. Eine Einführung in das Studium der Wellenmechanik 237
Funk-München, H., Die Darstellung der Metalle im Laboratorium 237
Benade, W., Moore, Schlamme, Erden (Peloide). Ihre Naturgeschichte sowie ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften und Wirkungen. Band 10 der Sammlung „Der Rheumatismus“ 237
Garner, Bitumenemulsionen im Straßenbau. Teilweise abgeänderte und erweiterte deutsche Ausgabe des englischen Buches „Modern Road Emulsions“ 238
Kausch, O., Handbuch der künstlichen plastischen Massen 238
Merz, A., Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten. (Technische Fortschrittsberichte, Band 44) 238
Sprechsaal-Kalender für Keramik, Glas, Email 1939 239
VDI.-Beiheft. Verfahrenstechnik. Folge 1939, Nr. 1 239
Hebberling, H., Die neuen Werkstoffe im Farbenhandel 239
Staub. Veröffentlichungen der Staubbekämpfungsstelle beim Verbande der deutschen gewerblichen Berufsgenossenschaften und Umschau über das Schrifttum. Heft 7 und 8 239
Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Band 1: Die Untersuchung nichtmetallischer Stoffe 239
Holzhaltige Leichtbauplatten. Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein Deutscher Ingenieure und Deutschem Forstverein, Heft 7, 3. Aufl. 240
Stade, G., und H. Staude, Mikrophotographie 240
Abridged scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. Vol. 19 240
de Groot jr., G. J., On the mechanism of periodic movements of variation 240

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Donnelly, J. L., Über die Rolle des Wassers in der Metabolie der Glukose.
Rădulescu, Dan, und Fluor Rădulescu, Über die Eigenschaften paucimolekularer Flüssigkeitsschichten.
Rădulescu, Fluor, Parachor, Desorptionsisotherme und Molekularradius.
Krczil, F., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe.
Coelingh, M. B., Optische Untersuchungen über das Flüssigkeit-Dampfgleichgewicht in kapillaren Systemen.
Kubo, T., Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, IV.
Ostwald, Wo., Neuere Ergebnisse u. Anschauungen über die Elektrolytkoagulation hydrophober Sole.
Ostwald, Wo., Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient, II.
Ernst, E., Osmose u. Quellung u. ihre biolog. Bedeutg.
Doss, K. S. G., Alterung der Oberflächen von Lsgn. V.
Wannow, H. A., Die Untersuchung von Zustandsänderungen der Milch mit Hilfe von Lichtdurchlässigkeitsmessungen.
Hermans, P. H., und P. Platzek, Neue Ergebnisse über die Beziehung zwischen Quellungsantisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen.
Erbring, H., Über einige Quellungs- und Lösungsversuche von Kasein und Stärke in Formamid.
Hoffmann, K., Größe und Bestimmung von Fallpotentialen beim Zentrifugieren von kolloiden Lsgn.

Eines der nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** wird u. a. folgende Arbeit enthalten:

Löbering, J., Die kinetische Erforschung der Hochpolymeren, I.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

87. Band Mai 1939 Heft 2

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Danzig-Langfuhr.

Beiträge zur Kenntnis der Mineralgerbung, insbesondere der Kobaltgerbung.

Von Lothar Kludzynski und Wilhelm Klemm.

(Eingegangen am 30. März 1939)

Einleitung.

Über die sich bei der Mineralgerbung, insbesondere der Chromgerbung, bei der Aufnahme des Gerbstoffes durch das Kollagen abspielenden Vorgänge ist in neuester Zeit viel gearbeitet worden. Dabei wurde als Modellsubstanz vielfach statt der tierischen Haut Gelatine benutzt, da man auf diese Weise Lichtabsorptionsmessungen vornehmen kann und weil man ferner von den spezifischen Einflüssen der Hautstruktur unabhängig wird. Trotzdem besteht noch keineswegs eine einheitliche, von allen Seiten angenommene Theorie der Mineralgerbung. Wir möchten als Zusammenfassung älterer und neuerer Ansichten zwei Anschauungen nennen, die in neuerer Zeit entwickelt worden sind[1]).

I. Küntzel und Rieß sehen als das wesentliche der Gerbung „die Versteifung der Hautfaser durch Gitterverfestigung der äußeren Zonen der Mizellen" an. Daraus erklären sich die wichtigen Veränderungen wie lederartige Auftrocknung, Quellungsunfähigkeit in Säuren, gesteigerter Widerstand bei höheren Temperaturen und die Fäulnisunfähigkeit. Als Grund für die Gitterverfestigung wird im Spezialfalle der Chromgerbung, ähnlich wie es schon vorher Freudenberg, Gustavson und andere getan haben, eine komplexartige Bindung der Proteinketten an die als Gerbstoff wirkende Chromverbindung angesehen, wobei insbesondere die Karboxylgruppen der Seitenketten der Polypeptidketten direkt komplexartig an das Chrom gebunden sein sollen. Bei größeren p_H-Werten sollen dann noch die Aminogruppen einer Nachbarkette, die in der Regel den Karboxylgruppen gegenüberstehen, in den Komplex eintreten, so daß eine weitere Verfestigung erzielt wird. Ferner wird als wesentlich angesehen, daß mehrkernige, durch —OH- oder —O—-Brücken verbundene, „verolte" Komplexe vorliegen, weil so „mehrere Chromatome eines in sich zusammenhängenden Gerbstoffteilchens mit mehreren Eiweißmolekülen reagieren". Wichtig sei ferner, daß die Komplexbildung langsam erfolge, weil nur so eine genügende Durchdringung der Mizellen durch den Gerbstoff möglich ist. Diese Theorie ist von Küntzel und seinen Mitarbeitern weitgehend ausgearbeitet worden. Auf Einzelheiten braucht jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen zu werden.

II. Zu einer anderen Auffassung gelangen Elöd und seine Mitarbeiter, insbesondere Schachowskoy. Ihre Ansicht wird von ihnen durch folgende drei Sätze charakterisiert:

1. Der Gerbstoff muß genügend starke Attraktionskräfte aufweisen, um gegen die des Wassers erfolgreich konkurrieren zu können.

2. Der Gerbstoff muß hinreichend stabil sein, um dem Wasser (Hydrolyse) und der Wärme Widerstand leisten zu können.

3. Es muß möglich sein, diesen Gerbstoff in geeigneter Form direkt an die aktiven Bezirke der Proteinsubstanz heranführen zu können.

Danach fassen Elöd und Schachowskoy als das wesentliche der Gerbwirkung die Verminderung der Hydratationsfähigkeit der Polypeptidketten bzw. ihrer Seitenketten auf. Diese kann grundsätzlich auf den verschiedensten Wegen bewirkt werden; Elöd und Schachowskoy legen sich auf eine spezielle Art dieser Wechselwirkung nicht fest. Die von Küntzel und Mitarbeitern angenommene Art der Komplexbindung halten sie allerdings zum mindesten nicht für allgemein zutreffend. Aus ihren Arbeiten tritt vielmehr immer wieder der Gedanke hervor, daß die Attraktionskräfte zwischen Gerbstoff und Proteinketten in vielen Fällen von den Hydroxylgruppen ausgehen. Der verolte Charakter des Gerbstoffes sei nicht unbedingt notwendig; denn je größer die Aggregate seien, desto mehr würden die „Nebenvalenzen" — d. h. die Dipolmomente der OH-Gruppen — schon innerhalb der Teilchen selbst abgesättigt. Besonders groß sei daher die gerbende Wirkung von „molekulardispersem" Hydroxyd. Wichtig ist ferner der Hinweis, daß die in der Gerbflotte vorhandenen Ionen bzw. Aggregate beim Eintritt in die Gelatine unter Umständen eine starke Veränderung

[1]) Eine ausführliche Darlegung dieser Theorien findet man bei A. Küntzel und C. Rieß, Collegium **1936**, 646.

erleiden können; der „Gerbstoffbildner" in der Flotte und der endgültige „Gerbstoff" können sehr verschieden voneinander sein.

Wenn wir uns bei unseren Versuchen vorwiegend mit der Gerbung durch dreiwertiges Kobalt befaßt haben, so geschah dies aus folgenden Gründen: Man weiß, daß Chromisalze sehr viel besser gerben als Aluminiumsalze, denen von einigen Autoren eine Gerbwirkung überhaupt abgesprochen wird. Anderseits gerben Ferrisalze zwar wesentlich besser als Aluminiumsalze, sie erreichen aber doch die Gerbfähigkeit der Chromsalze nicht, so daß bisher der Eisengerbung eine nennenswerte technische Bedeutung nicht zukommt. Diese Verschiedenheit der Gerbwirkung erinnert an die Beständigkeit der Komplexsalze: Ammine und ähnliche Komplexe des dreiwertigen Chroms sind gegen Wasser sehr viel beständiger als die entsprechenden Ferri- oder gar Aluminiumverbindungen. Die besondere Beständigkeit der Chromkomplexe gegenüber denen des Aluminiums liegt sicher darin, daß das Al^{3+}-Ion eine Edelgaskonfiguration besitzt, das Cr^{3+}-Ion dagegen eine unvollständig besetzte Außenschale. Der Unterschied zwischen Cr^{3+}- und Fe^{3+}-Verbindungen läßt sich auf ganz ähnliche Ursachen zurückführen: Das Fe^{3+}-Ion besitzt zwar keine Edelgaskonfiguration, aber doch einen edelgasähnlichen Aufbau; denn bei ihm sind — ähnlich wie beim Mn^{2+}-Ion — von den für die Übergangselemente charakteristischen 3d-Elektronen gerade 5, d. h. die Hälfte vorhanden und diesen halbbesetzten Konfigurationen kommt ganz allgemein eine besondere Stabilität zu[2]). Man hat demnach bei den dreiwertigen[3]) Ionen folgende Abstufung:

Tabelle I.

	Beständigkeit der Komplexe gegen Wasser	Gerbwirkung
Edelgaskonfiguration	Sehr gering	Gering
Halbbesetztes Niveau	Meist gering	Mittel
Unvollständig besetztes Niveau	Groß	Sehr gut

Brauchbare Gerbstoffe wird man daher bei den dreiwertigen[3]) Ionen in erster Linie dann zu erwarten haben, wenn man solche Elemente benutzt, die bei dieser Ladungsstufe eine nicht abgeschlossene Konfiguration besitzen. Dafür kämen aus der ersten großen Periode außer Cr^{3+} in Frage: V^{3+}, Mn^{3+} und Co^{3+}. Von diesen empfiehlt sich von vornherein das Kobalt, das — durchaus unseren Überlegungen entsprechend — eine große Zahl sehr beständiger Komplexverbindungen bildet.

Die Untersuchungen von Kobaltisalzen bieten sogar ganz besondere Vorteile:

a)) Es sind sehr zahlreiche Komplexverbindungen dargestellt und untersucht worden, so daß man sehr viele Variationsmöglichkeiten hat.

b) Ein Vorteil gegenüber den Chromverbindungen liegt darin, daß sich das Absorptionsspektrum des Kobalt-III-hydroxyds von dem der Komplexsalze viel stärker unterscheidet, als es bei den entsprechenden Chromverbindungen der Fall ist.

c) Auch in bezug auf das magnetische Verhalten ergeben sich, wie später zu besprechen sein wird, bei den Kobaltverbindungen gewisse Vorteile.

d) Ein Nachteil liegt freilich darin, daß man bei Umsetzungen der Kobaltiverbindungen mit der Möglichkeit eines Übergangs in den zweiwertigen Zustand zu rechnen hat.

Der Gedanke, mit Kobaltsalzen zu gerben, ist durchaus nicht neu. So haben E. Elöd und Th. Schachowskoy in einer Reihe von Arbeiten[4]) zeigen können, daß nur solche Kobaltsalze gerbend wirken, die mit Wasser, besonders unter dem Einfluß von Licht, leicht zersetzlich sind. Ferner schließen sie aus den Lichtabsorptionskurven, daß rein chemische Bindung zwischen Metallion und Protein (einfache Salzbildung, innere Komplexe) nicht vorliegt, sondern daß in der Gelatine Kobalt-III-hydroxyd bzw. ein im wesentlichen aus ihm bestehendes Produkt vorhanden ist. Ihre Ansicht, daß hier die Gerbung auf Hydroxyd zurückzuführen sei, stützen sie weiterhin durch den Nachweis, daß sogar durch die Wechselwirkung zwischen einer kolloiden Kobalt-III-hydroxydlösung und Gelatine eine gewisse, wenn auch äußerst geringe Verfestigung des Gelatinegels zu erreichen ist. Obgleich Elöd und Schachowskoy ein recht umfangreiches Material erbracht haben, schien es uns doch erforderlich, weitere Untersuchungen durchzuführen, da uns die Sachlage noch keineswegs hinreichend geklärt erschien.

A. Gerbversuche mit Kobaltkomplexsalzen.

1. Herstellung der Proben.

Wie bereits erwähnt, sind viele Untersuchungen über die Gerbwirkung nicht an tierischer Hautsubstanz, sondern mit Gelatine

[2]) Vergleiche dazu z. B. W. Biltz und W. Klemm, Z. Elektrochem. **1933**, 597.

[3]) Diese Betrachtungen sind natürlich nur dann auf zwei- und vierwertige Ionen zu übertragen, wenn man sich gleichzeitig über die Änderung der Ionenladung Rechenschaft gibt, die von viel größerer Bedeutung sein kann als diese Effekte.

[4]) Vgl. z. B. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Collegium **1933**, 701; **1934**, 414; Kolloid-Z. **69**, 205 (1934); **78**, 164 (1937).

durchgeführt worden. Dabei ist man meist so vorgegangen, daß man einer heißen Gelatinelösung den Gerbstoff zugab und das beim Abkühlen erstarrte Gel untersuchte. Bei einem derartigen Vorgehen besteht jedoch die Frage, was man eigentlich der Untersuchung unterwirft. Es ist z. B. möglich, daß überhaupt nur ein Teil des Gerbstoffes in Wechselwirkung mit der Gelatine getreten ist und daß dann bei einer Lichtabsorptionsmessung gerade der Teil, der nicht reagiert hat, das Erscheinungsbild maßgebend beeinflußt.

Wir sind daher bei unseren eigenen Versuchen etwas anders vorgegangen und haben uns stärker an die technische Gerbung angelehnt. Wir benutzten Gelatine in Blattform der Deutschen Gelatine-Fabriken, Schweinfurt, und brachten zur Gerbung 10 bis 15 trockne Gelatineblätter von etwa 7×7 cm Größe und etwa 0,05 bis 0,08 mm Dicke in eine Pulverflasche von 1 Liter Inhalt, die zu $^9/_{10}$ mit der Gerblösung gefüllt war; die Flasche wurde drei Stunden lang um ihre Längsachse langsam gedreht.

Wir wählten die Behandlung absichtlich nicht länger, damit die evtl. durch eine langsam verlaufende Zersetzung des gerbenden Komplexsalzes in der wässerigen Lösung entstehenden Sekundärprodukte auf die Gelatine möglichst wenig einwirkten. Anderseits zeigte eine mikroskopische Betrachtung der durchschnittenen Plättchen, daß die Einwirkung des Gerbstoffs in dieser Zeit über die ganze Dicke des Plättchens eine gleichmäßige war. — Auf eine Pickelung der Gelatine haben wir verzichtet. Wir haben vielmehr durch unsere Anordnung darauf hingearbeitet, daß sich infolge der dauernden Erneuerung der Gerblösung an der Gelatineoberfläche und des großen Überschusses an Gerblösung in der Gelatine der gleiche oder zum mindesten ein sehr ähnlicher p_H-Wert einstellte, wie er der Gerblösung selbst zukommt. — Bei einigen Versuchen haben wir die Gelatine vorher zum Quellen gebracht. Dies erwies sich jedoch von keinem nennenswerten Einfluß auf die Endergebnisse und wurde daher bei den späteren Versuchen fortgelassen.

Nach dieser dreistündigen Behandlung waren die Gelatineblättchen in der Regel auf etwa 0,5 mm Dicke gequollen. Sie wurden jetzt zunächst ausgewaschen. Dazu brachte man sie in destilliertes Wasser und erneuerte dies solange, bis das Waschwasser mit Ammoniumsulfid keine deutliche Fällung mehr ergab.

Dies Auswaschen dauerte in der Regel 20 bis 30 Min. Es durfte nicht zu lange fortgesetzt werden, sonst besteht die Gefahr, daß eine unerwünschte Hydrolyse eintritt. Ferner kann bei sehr schwacher Gerbwirkung ein Zerfall bzw. Auflösen der Gelatine eintreten.

Die ausgewaschenen Gelatineblättchen wurden nun entweder direkt untersucht oder aber erst getrocknet. Beim Trocknen mußte man darauf achten, daß keine nachträgliche Zersetzung erfolgte; man mußte also den Trocknungsprozeß nach Möglichkeit beschleunigen, durfte aber höhere Temperaturen nicht anwenden.

Man hängte daher die Blättchen zunächst wie Wäsche über einen Glasstab, bis sie sich nach etwa einem halben Tag hinreichend trocken anfühlten. Darauf legte man sie in einen mit $CaCl_2$ beschickten Vakuumexsikkator, in dem sie zwei bis drei Tage lang verblieben. Jetzt ließen sie sich dadurch pulvern, daß man sie in einer Porzellanschale mit flüssiger Luft übergoß und sofort mit dem Pistill zerrieb. Dieses Pulver wurde wiederum zwei bis drei Tage lang getrocknet und erst dann zu den Messungen benutzt.

2. Allgemeines über die Beurteilung der Gerbwirkung.

Eine der größten Schwierigkeiten der ganzen Gerbchemie liegt darin, daß es keine Möglichkeit gibt, den Grad der Gerbung zahlenmäßig zu erfassen. Wir haben folgende Kriterien herangezogen:

a) Eine gewisse Beurteilung gestattet schon die Konsistenz der Gelatine im feuchten Zustand. War das Blatt gegenüber der ungegerbten Gelatine verfestigt, so weist dies auf einen Gerbeffekt hin. War die Gelatine jedoch gallertartig verquollen und durch die Bewegung in der Gerbtrommel zerrissen, so ist eine nennenswerte Gerbung nicht anzunehmen.

b) Ein wesentliches, aber bisher wenig beachtetes Kriterium scheint uns darin zu liegen, welche Menge eines wasserlöslichen Gerbstoffes in nicht auswaschbarer Form von der Gelatine gebunden wird; denn eine solche Bindung setzt ja voraus, daß zwischen dem Kollagen und dem Gerbstoff eine spezifische Wechselwirkung vorhanden ist.

Dieses Kriterium scheidet natürlich aus, wenn irgendwelche Hinweise dafür vorliegen, daß der Gerbstoff in der Gelatine aus irgendeinem Grunde in eine an sich unlösliche Verbindung, etwa das Hydroxyd, übergegangen ist.

c) Als ein weiteres Kriterium für die Gerbwirkung wird vielfach die Lösungstemperatur in Wasser angegeben. Gut gegerbte Gelatinen können kochfest sein.

Die Beurteilung auf Grund der Lösungstemperatur ist jedoch einer Reihe von Bedenken ausgesetzt. So sind z. B. vegetabilisch gegerbte Gelatinen nicht kochfest, obwohl doch hier ausgezeichnete Gerbstoffe vorliegen. Dieser Einwand ist jedoch für unseren Fall nicht schwerwiegend, da wir es ja mit Mineralgerbung zu tun haben und bei der Chromgerbung im allgemeinen mit einer guten Gerbung eine Erhöhung der Lösungstemperatur verbunden ist. Viel ernster ist der Einwand, daß beim Erhitzen einer mineralgegerbten Gelatine tiefgreifende Veränderungen erfolgen können; in diesem Fall ist dann das bei höheren Temperaturen

vorliegende Produkt von dem bei Zimmertemperatur weitgehend verschieden, so daß eine Beurteilung des letzteren auf Grund der Lösungstemperatur unzulässig ist.

Wir haben daher im folgenden den unter a) und b) geschilderten Kriterien eine größere Bedeutung beigemessen als dem unter c) genannten.

3. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Im folgenden besprechen wir Gerbversuche mit einer Reihe von einkernigen Kobalt-III-komplexsalzen, die wir nach Literaturangaben herstellten.

Hexammin- und Pentammin-kobaltisalze.

1. $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$.
2. $[CO(NH_3)_6]Cl_3$.
3. $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$.
4. $[CO(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$.
5. $[CO(NH_3)_5Cl]Cl_2$.
6. $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$.
7. $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$.
8. $[Co(NH_3)_5(OH)]Cl_2$.

Die mit den Verbindungen 1 bis 7 behandelten Gelatinen enthielten nach dem Auswaschen kein Gerbsalz mehr. Die Blättchen zeigten etwa dieselbe Konsistenz wie die in Wasser geweichte Gelatine. Ein Gerbeffekt war also hier nicht aufgetreten.

Eine gewisse Ausnahme von diesen Salzen bildet die hydroxylhaltige Verbindung 8 (siehe Tabelle II). Bei der Gerbung mit einer 0,5proz. Lösung enthielt die Gelatine etwa 0,5 Proz. nicht auswaschbar gebundenes Kobalt. Die Gelatine zeigte eine geringe Verfestigung. Man kann also hier von der Andeutung einer Gerbung sprechen. Die Lösungstemperatur war allerdings gegenüber der Gelatine selbst praktisch unverändert.

Freilich muß es dahingestellt bleiben, ob die hier gefundene, ganz geringe Gerbwirkung nicht von einer während des Gerbvorganges stattgefundenen Veränderung des Komplexes, etwa einem Übergang in das Hydroxyd, herrührt. Die Tatsache, daß die Gelatine ebenso wie die Verbindung rot ist, läßt immerhin die Möglichkeit, daß der Komplex gerbt, nicht ganz ausgeschlossen erscheinen.

Von den Tetramminkomplexsalzen wurden folgende Verbindungen[5]) untersucht:

9. $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.
10. $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$.
11. $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$.
12. $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$.
13. $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$.
14. $[CO(NH_3)_4H_2O(OH)]SO_4 \cdot H_2O$.

Die hydroxylfreien Tetramminverbindungen zeigten durchweg ganz geringe Gerbeffekte: die Gelatine war etwas verfestigt, die Lösungstemperatur heraufgesetzt. Die nicht auswaschbaren Kobaltmengen betrugen 0,4 bis 0,9 Proz. (vgl. Tabelle II).

Tabelle II.

Hydroxopentammin- und Tetrammin-Salze

Zur Gerbung benutztes Komplexsalz	Proz. Gehalt der Gerblösg.	Proz. Co in d. unausgew. Gelatine	Proz. Co in d. ausgew. Gelatine	Lösungstemp. in Wasser	Farbe der ausgew. Gelatine
8. $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$	0,5	—	0,46	38° C	schwach rosa
9. $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	1,0	2,91	0,61	95—100° C 3 Min. bei	fahlblau
	2,0	5,27	0,40	100° C	fahlblau
10. $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$	1,0	—	0,94	79—83° C	blaßviolett
	1,0	4,16	0,49	—	blaßviolett
	2,0	7,28	0,70	75—85° C	blaßviolett
11. $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$	1,0	—	0,41	80—81° C	blaßviolett
	2,0	—	0,64	65—70° C	blaßviolett
13. $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ . .	2,0*)	6,05	0,47	83—90° C	blaßviolett
	2,0**)	5,34	0,36	38° C	blaßviolett
14. $[Co(NH_3)_4OH(H_2O)]SO_4 \cdot H_2O$ . . .	0,5	2,32	1,86	über 5 Min.†) kochfest	braun

*) Präparat A, vgl. Text.
**) Präparat B, vgl. Text.
†) Unter Schrumpfung; vgl. Anm. 6 S. 117.

[5]) Soweit dabei cis-trans-Isomerie grundsätzlich möglich ist (Nr. 9, 12, 13 und 14), wurde eine Trennung der Isomeren nicht durchgeführt.

Bei den Tetramminen entsteht wiederum die Frage, ob diese geringe Gerbwirkung den reinen Verbindungen selbst zukommt, oder ob sie auf Verunreinigungen bzw. Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist. Es ließ sich hier in einem Falle zeigen, daß Zersetzungsprodukte eine gewisse Rolle spielen. Das Tetrammin-diaquo-salz (13) läßt sich nämlich besonders rein darstellen. Es zeigte sich, daß das Präparat B, das durch mehrfaches Umkristallisieren weitergehend gereinigt war als das Präparat A, eine wesentlich geringere Gerbwirkung aufwies (vgl. Tabelle II). Da aber auch dieses Präparat noch deutlich besser gerbt als die Hexammin- und Pentamminsalze, so ist es nicht ausgeschlossen, daß die Tetrammine selbst schon Gerbwirkung zeigen; auf jeden Fall ist diese aber schwach.

Eine deutliche Ausnahme im gerberischen Verhalten macht wiederum die hydroxylhaltige Verbindung 14. Von dieser wurde eine erhebliche Menge Gerbstoff in nicht auswaschbarer Form festgehalten; die Gelatine war stark verfestigt. Beim Kochen blieb sie, abgesehen von einer Schrumpfung, über 5 Minuten lang fest[6]). Hier ist also eine erhebliche Gerbwirkung vorhanden. Auffällig ist, daß die Gelatine nicht rot ist wie das Salz, sondern braun. Auf diese Frage wird später eingegangen werden.

Von den Triammin-kobaltkomplexsalzen wurden untersucht:

15. $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ (Dichro-chlorid).
16. $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$.
17. $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3](NO_3)_3$.

Alle drei Salze besitzen ausgezeichnete Gerbwirkung. Während bei den nicht oder nur schwach gerbenden Kobaltkomplexen (Tabelle II) der Unterschied zwischen dem mit Wasser auswaschbaren und dem nicht auswaschbaren Kobalt etwa ein zehnfaches beträgt, ist er hier gering. Die nichtauswaschbar aufgenommene Kobaltmenge ist nach der dreistündigen Behandlung bedeutend.

Nachdem qualitative Versuche gezeigt hatten, daß alle drei Salze etwa die gleiche Gerbwirkung besitzen, genügte es für die quantitative Untersuchung, Versuche an dem besonders leicht rein darstellbaren Dichro-chlorid (15) durchzuführen, da alle Triammine nach einiger Zeit in Lösung Triammin-triaquoionen bilden. Die Tabelle III zeigt, daß hier die nicht auswaschbare Gerbstoffmenge 2 bis 3 Proz. beträgt. Ferner sind die Gelatinen durchweg über 5 Minuten lang, von einer Schrumpfung abgesehen, kochfest. Jedoch ist zu bemerken, daß sich die gegerbten Produkte bei höheren Temperaturen braun färben, während sie bei Zimmertemperatur blauviolett wie die Gerblösung sind. Auf diese Frage wird später eingegangen werden.

Von den Diamminen, deren Darstellung recht schwierig ist, da sie sich leicht zersetzen, wurde nur das Praseo-chlorid $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl$ geprüft[7]). Dieses Salz zeigt ebenfalls gute Gerbeigenschaften, reicht jedoch an die Triamminkomplexsalze nicht ganz heran, denn die Kobaltaufnahme ist etwas geringer (Tabelle IV).

Tabelle III. Gerbversuche mit Dichro-chlorid (15).

Gehalt der Gerblösung in Proz.	Proz. Co in der unausgewasch. Gelatine	Proz. Co in der ausgewaschenen Gelatine	Lösungstemperatur in Wasser	Farbe der ausgewaschenen Gelatine
0,5	—	1,94	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett
1,0	3,41	2,41	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett
24 Std. alte Lösung				
1,0	—	2,55	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett
56 Std. alte Lösung				
1,0	—	2,66	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett
1,5	4,76	2,63	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett
1,5	—	2,85	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett
2,0	4,90	3,38	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett

*) Unter Schrumpfung; vgl. Anm. 6.

Tabelle IV. Gerbversuche mit Praseo-chlorid.

Gehalt der Gerblösung in Proz.	Proz. Co in der unausgewasch. Gelatine	Proz. Co in der ausgewaschenen Gelatine	Lösungstemperatur in Wasser	Farbe der ausgewaschenen Gelatine
0,5	—	1,72	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett
0,5	3,17	1,80	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett
1,0	3,17	2,26	über 5 Min. lang kochfest*)	blauviolett

*) Unter Schrumpfung; vgl. Anm. 6.

[6]) Die Schrumpfung der kobaltgegerbten Gelatinen steht im Gegensatz zu den kochfesten chromgegerbten Gelatinen.

[7]) Die moosgrünen Kristalle dieses Salzes lösen sich in Wasser mit grüner Farbe. Die Lösung wird jedoch bald blau und dann violett; dies entspricht dem Übergang in das Tetraquo-diamminsalz.

Die gegerbte Gelatine ist im feuchten Zustand in der Kälte blauviolett gefärbt wie die Lösung; beim Trocknen wird sie grün mit bräunlichem Stich. Das gegerbte Produkt ist, abgesehen von einer Schrumpfung, kochfest.

Als Gesamtergebnis findet man somit — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Elöd und Schachowskoy —, daß die starken Komplexe mit vier bis sechs NH_3-Gruppen gar nicht oder nur sehr wenig von der Gelatine festgehalten werden, die schwachen, zwei und drei NH_3-Gruppen enthaltenden Komplexe dagegen wesentlich stärker.

Als ein individuelles Moment ergibt sich die Tatsache, daß bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Komplex die Bindung des Kobalts an die Gelatine begünstigt wird.

B. Die Beurteilung des Bindungszustandes des Kobalts in der Gelatine.

Es fragt sich, ob die erhaltenen Ergebnisse schon in dieser Form eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Ansichten über die Gerbwirkung zulassen.

Nach der Komplextheorie von Küntzel sollte man erwarten, daß diejenigen Komplexsalze am besten gerben, die möglichst viel locker gebundene Liganden, d. h. also viel Wassermoleküle und wenig NH_3-Gruppen enthalten, weil nur wenig fest gebundene Liganden durch irgendwelche vom Protein gelieferte Gruppen ersetzt werden dürften. Diese Forderung ist, wie unsere Versuchsergebnisse zeigen, in der Tat erfüllt. Die Ansicht von Elöd und Schachowskoy ist jedoch mit den bisherigen Versuchsergebnissen ebenfalls vereinbar; denn es ist eine allgemeine Erfahrung der Kobaltkomplexchemie, daß sich die Tri- und Diammine leicht unter Hydroxydbildung hydrolysieren. Für eine Gerbung durch Hydroxylgruppen spricht u. a. der Umstand, daß die von vornherein hydroxylhaltigen Komplexe besonders gut gerben.

Anderseits lehrte aber schon der Augenschein, daß es höchst fraglich ist, ob überhaupt bei allen untersuchten Fällen die Gerbung auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist; denn ein Teil der gegerbten Gelatinen war braun gefärbt wie das Hydroxyd, ein anderer hatte dagegen die Farbe der Komplexsalze. Ehe man daher die erhaltenen Ergebnisse in irgendeinen Zusammenhang mit den verschiedenen Gerbtheorien bringen konnte, mußte erst einmal klargestellt werden, in welcher Form das Kobalt überhaupt in der Gelatine gebunden ist. Dazu wurden sowohl Lichtabsorptions- als auch magnetische Messungen herangezogen.

1. Messungen der Lichtabsorption.

Die Messungen wurden im Zeiss'schen Stufenphotometer durchgeführt. Man brachte gegerbte und ausgewaschene Gelatineplättchen im nassen oder getrockneten Zustand in die eine Küvette, entsprechend behandelte, nicht gegerbte Plättchen in die andere und verglich die Extinktionen.

Bei der Darstellung der Ergebnisse besteht eine gewisse Schwierigkeit darin, daß man im allgemeinen den Kobaltgehalt der Plättchen nicht genau genug kannte, um den molaren Extinktionskoeffizienten angeben zu können. Diese Frage ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, da es nur auf den Gang der Absorption mit der Wellenlänge ankommt. Diesen übersieht man am zuverlässigsten, wenn man nicht die Extinktion k, sondern log k gegen die Wellenlänge aufträgt. Eine Änderung der Konzentration bedeutet dann nur eine Parallelverschiebung der Kurven senkrecht zur log k-Achse. Die folgenden Kurven bringen die log k-Werte in einem willkürlich gewählten Maßstab; jedoch ist die Darstellung so gewählt, daß sich die Kurven in der Regel auf ungefähr die gleiche Kobaltmenge beziehen.

Um eine Übersicht über die folgenden Ergebnisse zu erleichtern, sind in Fig. 1 die Lichtabsorptionskurven für ein Komplexsalz[8]) sowie von kolloiden Kobalt-III-hydroxydlösungen nach Elöd und Schachowskoy zusammengestellt. Wie man sieht, sind beide Kurven sehr verschie-

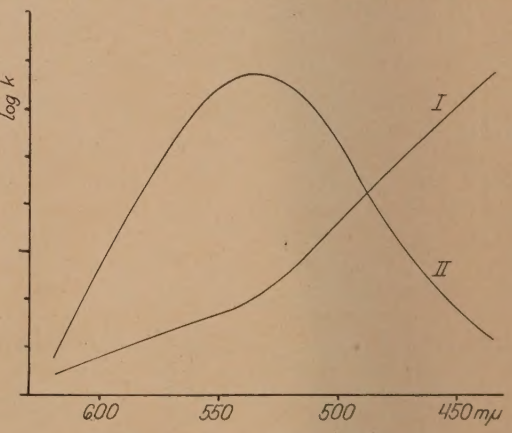


Fig. 1. Typische Extinktionskurven.
I. Kolloide Kobalt-III-hydroxyd-Lösung (0,001 Proz. Co) nach Elöd und Schachowskoy.
II. Wässerige Lösung von $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ mit 0,25 Proz. Co.

[8]) Gewählt ist hier $[CO(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ (Dichro-chlorid); die Absorptionskurven der übrigen Komplexe sind ganz ähnlich.

den; während das Komplexsalz ein ausgeprägtes Maximum zwischen 500 bis 550 mμ zeigt, von dem die Absorption nach langen wie nach kurzen Wellen zu deutlich abfällt, steigt beim Hydroxyd die Absorption von langen zu kurzen Wellen ziemlich gleichmäßig an.

Wir besprechen im folgenden die Ergebnisse für zwei verschiedene Typen: Beim Typ 1 zeigt die gegerbte Gelatine eine ähnliche Farbe wie das Komplexsalz selbst; beim Typ 2 dagegen ist die gegerbte Gelatine braun.

a) Gerbwirkung nach Typ 1. Dieser Typus wurde bei hydroxylfreien Komplexen mit zwei bis drei Ammoniakgruppen beobachtet. Als Beispiel besprechen wir mit Dichro-chlorid $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ gegerbte Gelatine. Dieses Salz besitzt ausgezeichnete Gerbeigenschaft. Da das gegerbte Produkt, solange es nicht auf höhere Temperaturen erhitzt worden ist, die Farbe der Gerblösung besitzt, liegt die Vermutung nahe, daß sich der Gerbstoff hier in einem Zustand befindet, der dem in der Lösung ähnlich ist.

α) Versuche mit nasser Gelatine. Das spektrale Verhalten der nassen gegerbten Gelatinen (Fig. 2) bestätigte diese Annahme; denn Gerblösung (I) und gegerbtes Produkt (II) zeigten ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum. Von 630 bis 550 mμ liegen die log k-Kurven sogar vollkommen parallel. Nur im kurzwelligen Teil von 500 bis 430 mμ weichen die Kurven für die gegerbte Gelatine von der Lösung ab. Bei vier Stunden langer Gerbdauer war dieser Unterschied sehr schwach, mit wachsender Gerbdauer stieg er jedoch. So war er z. B. nach zwei bis sechs Tagen wesentlich verstärkt; bei einer elf Tage lang gegerbten Gelatine war der ursprüngliche Verlauf der Absorptionskurve sogar vollkommen geändert und zeigte starke Annäherung an das Hydroxydspektrum. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß die Bindung der Gelatine an das Gerbsalz im ersten Stadium ganz ähnlich ist wie die der Aquo-gruppen im Komplex. Mit der Zeit finden jedoch in der feuchten Gelatine Umwandlungen statt, die schließlich zur Hydroxydbildung führen[9]).

Zur weiteren Aufklärung untersuchte man zunächst die Lösung des Gerbsalzes bei Abwesenheit von Gelatine. Auch hier traten

[9]) Eine geringe Parallelverschiebung der log k-Kurven längs der Abszisse zeigte außerdem, daß mit längerer Gerbdauer die von der Gelatine aufgenommene Kobaltmenge etwas zugenommen hatte.

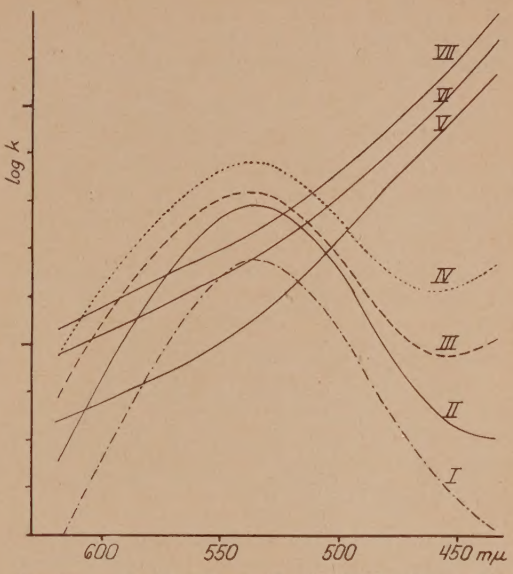


Fig. 2. Gerbversuche mit $[CO(NH_3)_2(H_2O)Cl_2]Cl$.
I. Wässerige Lösung des Komplexsalzes.
II. 4 Stunden lang gegerbte Gelatine, naß gemessen.
III. Desgl., getrocknet.
IV. Desgl., getrocknet, nach 22 Tagen.
V. Mit $CoCl_2 + NaOH + H_2O_2$ gegerbte Gelatine, naß.
VI. 4 Stunden lang gegerbte Gelatine, 1 Minute lang gekocht, naß.
VII. Desgl., mit NaOH behandelt, naß.

Veränderungen auf; das Maximum verflachte im Laufe der Zeit und es erfolgte ebenfalls ein Übergang zum Hydroxydspektrum. Diese Veränderungen waren jedoch gering; nach 5 Tagen war das charakteristische Bild kaum verschoben. Nach 11 Tagen wurde die Zersetzung merklich, und erst nach 16 Tagen war sie deutlich.

Blieb die Komplexsalzlösung jedoch mit der Gelatine in Berührung, so verlief die Zersetzung des Komplexsalzes schneller als in der reinen Lösung. Vielleicht gelangt in diesem Falle ein kleiner Teil der in der Gelatine gebildeten Zersetzungsprodukte in die Lösung und beschleunigt deren Zerfall katalytisch.

Weiterhin wurde versucht, die Zersetzung des Komplexes innerhalb der Gelatine durch Einwirkung von Natronlauge zu beschleunigen. Zu diesem Zwecke wurde die gegerbte Gelatine 5 Minuten lang in einprozentige Natronlauge gelegt und dann bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Hierbei zeigte es sich (Fig. 2, VII), daß die Absorptionskurven ihren Charakter weitgehend nach der Richtung der Hydroxydbildung hin veränderten. Dasselbe konnte man erreichen, wenn man die feuchte Gela-

tine 1 Minute lang in kochendes Wasser legte; auch dann erhielt man Kurven, die weitgehend dem Hydroxyd entsprechen (vgl. Fig. 2, VI).

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes:

1. Während der Anfangszustand der Gerbung mit Dichro-chlorid einer Komplexbildung entspricht, geht dieser Komplexzustand mit der Zeit in der feuchten Gelatine in Hydroxyd bzw. ein diesem nahestehendes hochbasisches Produkt[10]) über. Dieser Übergang kann durch Einwirkung von Natronlauge oder durch Erwärmen beschleunigt werden.

2. Durch diese Hydroxydbildung wird der Gerbzustand der Gelatine zum mindesten nicht verschlechtert: Die Gelatine bleibt fest, sie ist sogar — abgesehen von einer Schrumpfung — kochfest.

3. Alles, was an feuchter Gelatine bei höheren Temperaturen gemessen wird, bezieht sich nicht mehr auf den ursprünglichen Zustand mit komplexgebundenem Kobalt, sondern auf einen Zustand, bei dem im wesentlichen Kobalt-III-hydroxyd vorhanden ist.

Diese Beobachtungen befinden sich in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den Angaben von Elöd und Schachowskoy[11]), die die Ansicht vertreten, daß gewisse Kobaltkomplexe wohl zu gerben vermögen, daß aber der stabile Endzustand der gegerbten Gelatine einer Hydroxydgerbung entspricht. Die genannten Autoren haben diese Schlüsse auf Grund optischer Messungen an Lösungen und gegerbten Gelatinegelen abgeleitet. Ihre Versuchsmethode gestattete es jedoch nicht, die Anfangszustände so klar zu erkennen.

[10]) Wir möchten betonen, daß wir in diesen und den folgenden Versuchen keinen Beweis dafür sehen, daß reines Hydroxyd zu gerben vermag; es kann sich durchaus um hochbasische Aggregate handeln, die sich zwar optisch vom Kobaltihydroxyd nur sehr wenig unterscheiden, für deren Gerbwirkung es jedoch wesentlich sein kann, daß sie außer dem Hydroxyl noch andere Gruppen enthalten. Zum mindesten zeigt das Ergebnis der Versuche von A. Küntzel und C. Rieß (Collegium **1936**, 640), nach denen völlig elektrolytfrei dialysierte chromgegerbte Leder nicht mehr kochfest sind, daß man mit Aussagen in dieser Richtung sehr vorsichtig sein muß. Ein Hinweis darauf, daß der Übergang in das Hydroxyd bei unseren Versuchen nicht ganz vollständig war, ergibt sich daraus, daß die Absorptionskurven nach dem Kochen der Proben und nach der Behandlung mit Natronlauge eine Kleinigkeit anders waren als bei der gleich zu beschreibenden Behandlung mit $CoCl_2$—NaOH—H_2O_2. Auf diese geringen Unterschiede wollen wir jedoch nicht eingehen.

[11]) Elöd und Schachowskoy, Collegium **1933**, 714.

β) Gerbversuche mit Kobalthydroxyd, das in der Gelatine gebildet wird. Es entsteht die Frage, ob man nicht mit Kobalt-III-hydroxyd selbst gerben kann. Stellt man das Hydroxyd außerhalb der Gelatine her, so gerbt es höchstens andeutungsweise. Dies zeigen sowohl Untersuchungen von Elöd und Schachowskoy (Kolloid-Z. **69**, 212, 1934) als auch eigene Versuche, Gelatine mit kolloiden Kobalthydroxydlösungen zu behandeln. Anders ist es, wenn man das Kobalt-III-hydroxyd direkt in der Gelatine erzeugt. Man tränkte dazu Gelatine mit Kobalt-II-chloridlösung und legte sie dann in einprozentige Natronlauge und 0,5proz. Wasserstoffperoxyd. Dabei setzt sich allerdings das Kobalt nur unvollständig in die dreiwertige Form um; es bildeten sich sowohl an der Oberfläche als auch teilweise innerhalb der Gelatine Gasbläschen (Sauerstoff?), die das weitere Hinzutreten des Wasserstoffperoxyds zum zweiwertigen Kobalthydroxyd erschweren. Die Gelatine erwies sich als kochfest. Ihr Absorptionsspektrum ist ein typisches Hydroxydspektrum (Fig. 2, V). Damit ist gezeigt, daß Kobalt-III-hydroxyd (vgl. aber Fußnote 10) zu gerben vermag, nur muß man dafür sorgen, daß das Hydroxyd in der Gelatine selbst entsteht.

γ) Das optische Verhalten der nach der Gerbung getrockneten Gelatineblättchen. Nachdem ein Einblick in die Vorgänge der nassen Gelatine gewonnen worden war, wurde untersucht, ob diese Hydrolyse auch im trocknen Zustand vor sich geht. Fig. 2, III zeigt zunächst, daß schon beim Trocknungsvorgang selbst eine Änderung in Richtung einer geringen Hydroxydbildung erfolgt: Das Maximum ist etwas abgeflacht, der dem Hydroxyd entsprechende Anstieg der Extinktion nach kurzen Wellen zu ist deutlich erkennbar. Nachdem aber das Präparat einmal trocken ist, erfolgte keine erhebliche Änderung mehr. Dies geht deutlich aus den Absorptionskurven III u. IV in Fig. 2 hervor: Nach etwa 22 Tagen ist zwar eine Kleinigkeit mehr Hydroxyd vorhanden; die Unterschiede sind aber gegenüber dem Verhalten im nassen Zustand sehr gering. Die Veränderungen des Komplexzustandes sind also an das Vorhandensein größerer Mengen freien Wassers gebunden.

Erhitzte man die mit Dichro-chlorid gegerbte und getrocknete Gelatine ein bis drei Tage lang auf 100° C, so verfärbte sie sich nach blau. Diese Farbänderung würde beim reinen Kobaltkomplex einem Rückgang der Hydratation nach folgender Gleichung entsprechen:

$$[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3 - H_2O = [Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2.$$

Hier ist also von einer Hydroxydbildung, die sich sofort durch eine braune Farbtönung verrät, nicht die Rede. Erst beim Erhitzen auf 150° C wurde die Gelatine braun, d. h. erst jetzt bildete sich Hydroxyd (vgl. dazu ferner S. 122).

Als Gesamtergebnis der optischen Messungen bei der Gerbung nach Typ 1 haben wir nach diesen Versuchen mit Dichro-chlorid folgendes festzustellen:

1. Bei der frisch gegerbten Gelatine findet man im wesentlichen das Spektrum einer Komplexverbindung mit einer ganz schwachen Andeutung des Hydroxydspektrums. Im trocknen Zustande bleibt das Präparat bei gewöhnlicher Temperatur über mehrere Wochen ohne nennenswerte Veränderungen bestehen. Im nassen Zustand dagegen finden schon bei Zimmertemperatur verhältnismäßig schnell verlaufende Vorgänge in der Gelatine statt, die sich optisch so auswirken, als ob sich Hydroxyd bildete; bei höheren Temperaturen erfolgt diese Veränderung sehr schnell. Die gleiche Änderung der Lichtabsorption beobachtet man bei der Behandlung der Proben mit einprozentiger Natronlauge. Die Annahme, daß Kobalt-III-hydroxyd[12]) den stabilen Endzustand gegerbter Gelatinen darstellt, wird dadurch gestützt, daß aus Kobalt-II-salzen mit H_2O_2 und Natronlauge innerhalb der Gelatine erzeugtes Kobalt-III-hydroxyd ebenfalls gerbend wirkt.

Ganz ähnlich wie das Dichro-chlorid verhalten sich $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3](NO_3)_3$ und $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$. Die Absorptionskurven des ersten Salzes erübrigen sich, da sie gegenüber dem Dichro-chlorid grundsätzlich nichts Neues bringen. Dagegen scheint uns von besonderem Interesse das Verhalten des Praseochlorids $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$. Da in diesem Salz nur noch zwei NH_3-gruppen enthalten sind, ist es als Komplex weniger beständig als die Tri- und Tetrammine, was man z. B. schon nach zwei Tagen in einer deutlichen Zersetzung der Lösung erkennen kann. Diese geringe Beständigkeit drückt sich auch darin aus, daß das Maximum der Absorption (vgl. Fig. 3, I) des Komplexes bei ungefähr 550 mμ recht flach ist. Charakteristischerweise zeigt nun die mit diesem Salz gegerbte Gelatine ein sehr viel stärker ausgeprägtes Maximum (siehe Fig. 3, II). Hier ist also bei der Gerbung eine Veränderung der optischen Eigenschaften in dem Sinne vor sich gegangen, wie es einem sehr viel beständigeren Komplex entsprechen würde. Es scheint uns dies ein starker Hinweis dafür zu sein, daß in der Gelatine zunächst eine Komplexbildung erfolgt. Sonst bietet das optische Verhalten des gegerbten Produktes im feuchten und trocknen Zustand nichts Neues.

[12]) oder optisch diesem nahestehende Verbindungen!

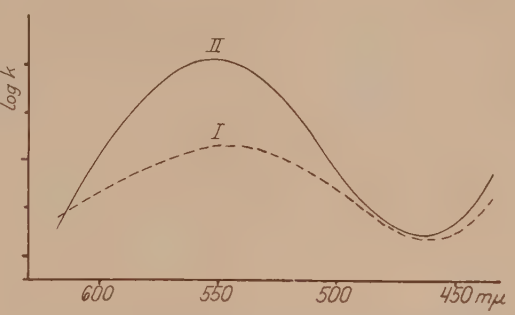


Fig. 3. Gerbversuche mit $[CO(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$.
I. Wässerige Lösung des Komplexsalzes.
II. 4 Stunden lang gegerbte Gelatine, naß.

b) Gerbung nach Typus 2. Der Typ 2 der Gerbung wurde bei solchen Verbindungen gefunden, die von vornherein eine Hydroxylgruppe im Komplex enthalten. Hier tritt bei der gegerbten Gelatine das „Komplex"spektrum neben dem Hydroxydspektrum ganz zurück; bei der Wechselwirkung mit der Gelatine wird hier also sehr schnell Hydroxyd bzw. eine diesem optisch nahestehende Verbindung gebildet.

Wertet man die Lichtabsorptionsmessungen im Sinne der am Anfang skizzierten Gerbtheorien aus, so ergibt sich, daß bei der Kobaltgerbung offenbar zwei Auffassungen zu Recht bestehen, nämlich sowohl die Annahme einer Bildung von Komplexen als auch eine gerbende Wirkung von Hydroxyd bzw. hochbasischen Verbindungen. Dabei wollen wir freilich ganz davon absehen, irgendwelche besonderen Vorstellungen über den Aufbau der Komplexe zu entwickeln, da dazu die bisherigen Unterlagen nicht ausreichen. Nur auf die Frage, wie weit die Bildung verolter mehrkerniger Komplexe für die Kobaltgerbung notwendig ist, werden wir später noch einmal zurückkommen (vgl. S. 123).

Am Schluß dieses Abschnittes möchten wir noch kurz einige Versuche besprechen, die zeigen, daß ein an sich nicht gerbendes Komplexsalz Gerbwirkung zeigen kann, wenn es innerhalb der Gelatine in das Hydroxyd übergeht:

Karbonato-tetrammin-kobaltisulfat gerbt an sich nicht in nennenswertem Umfange. Ließ man jedoch die Gerbung mehrere Tage vor sich gehen, so erhielt man kochfeste Produkte. Diese zeigten ein typisches „Hydroxyd"spektrum. Auch die Gerbflotte färbte sich dabei braun. In diesem Fall kommt dem löslichen Komplexsalz nur die Aufgabe zu, als „Gerbstoffbildner" im Sinne von Elöd und Schachowskoy in die Gelatine einzudringen, um dort unter langsam verlaufender Hydrolyse den eigentlichen „Gerbstoff", das Hydroxyd, zu bilden. Da

diese Umsetzung sehr langsam verläuft, ist hier nur dann Gerbwirkung zu erwarten, wenn das zu gerbende Produkt lange genug in der Gerbflotte verbleibt.

Noch verwickelter liegen die Verhältnisse beim Diaquo-tetrammin-kobaltisulfat. Hier fand man bei kurzer Einwirkung keinen Gerbeffekt. Nach siebentägiger Dauer beobachtet man Gerbwirkung; das Produkt löste sich erst nach dreiminutenlangem Kochen. Nach elftägiger Gerbdauer verschwanden diese Gerbeffekte, und erst nach mehrwöchentlicher Behandlung fand sich dann die typische „Hydroxyd"-gerbung. Welche verwickelten Vorgänge sich hier im einzelnen abspielen, ist nicht anzugeben.

2. Magnetische Messungen.

Um das bei den optischen Messungen erhaltene Ergebnis zu sichern, führten wir auch magnetische Messungen an der gegerbten, ausgewaschenen und getrockneten Gelatine durch, und zwar auf Grund folgender Überlegungen:

1. Komplexsalze des dreiwertigen Kobalts sind durchweg diamagnetisch. Die unter Komplexbildung gegerbten Gelatinen sollten also ebenfalls diamagnetisch sein.

2. Kobalt-III-hydroxyd ist nach den Angaben der Literatur deutlich paramagnetisch. Bei „Hydroxyd"gerbung sollte sich ein dem Verhalten des Hydroxyds entsprechender Paramagnetismus finden.

Allerdings mußten wir uns Angaben über den Wert des Paramagnetismus von fein verteiltem Kobalt-III-hydroxyd erst selbst beschaffen, da die Literaturangaben stark schwanken und die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität überhaupt noch nicht untersucht worden ist. Verschiedene Präparate, die wir uns nach G. F. Hüttig und R. Kassler[13]) herstellten, zeigten bei der Temperatur der flüssigen Luft χ_{Mol}-Werte von $+350$ bis $+500 \cdot 10^{-6}$, bei Zimmertemperatur von $+250$ bis $+300 \cdot 10^{-6}$. Diese Werte sind für den Diamagnetismus korrigiert.

Die Messungen an gegerbten Gelatinen führten bei einer entsprechenden Umrechnung unter Berücksichtigung des Diamagnetismus der Gelatine beim Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltisulfat, d. h. einem typischen Vertreter der „Hydroxyd"gerbung, zu Werten für die magnetische Suszeptibilität von $\sim+1000 \cdot 10^{-6}$ bei flüssiger Luft und $\sim+320 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur, d. h. es lag Paramagnetismus vor etwa von der Größenordnung, die für dreiwertiges Kobalthydroxyd zu erwarten war. Hier sind also die magnetischen Messungen mit unseren Annahmen im Einklang.

[13]) Z. anorg. allg. Chem. **184**, 279 (1929); unsere Präparate enthielten eine Kleinigkeit mehr aktiven Sauerstoff als dreiwertigem Kobalt entspricht, z. B. $Co_2O_3 \cdot 0{,}16\ H_2O_2 \cdot 1{,}94\ H_2O$. Festes kolloides Kobaltihydroxyd, das wir nach C. Paal und H. Boeters, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1540 (1925), herstellten, enthielt große Mengen von Kobalt-II-hydroxyd und war daher für unsere Zwecke unbrauchbar.

Ganz unerwartete Ergebnisse erhielten wir dagegen, als wir Gelatinen prüften, die mit unter „Komplexbildung" gerbenden Verbindungen behandelt waren. Hier erhielt man für das aufgenommene Kobalt nicht Diamagnetismus, sondern einen recht erheblichen Paramagnetismus, der sich bei -183^0 C von 1900 bis $6600 \cdot 10^{-6}$, bei Zimmertemperatur von 530 bis $1900 \cdot 10^{-6}$ pro Mol bewegte. Dieser Paramagnetismus ist durch die geringe optisch nachweisbare Kobalt-III-hydroxydbildung ganz sicher nicht zu erklären. Von den überhaupt möglichen Annahmen erscheint uns die nächstliegende die, daß bei der Wechselwirkung der Gelatine mit dem Gerbstoff etwas zweiwertiges Kobalt gebildet worden ist. Dafür spricht unter anderem auch, daß das Curie'sche Gesetz $\chi \cdot T = \text{konst.}$ in großen Zügen erfüllt ist, wie es für Co^{2+}-Ionen[14]) zu erwarten ist.

Die gebildete Menge an zweiwertigen Kobaltverbindungen braucht nicht groß zu sein. Da dem Co^{2+}-Ion bei Zimmertemperatur eine molare Suszeptibilität von etwa $14000 \cdot 10^{-6}$ zukommt, würde einem $\chi_{Mol.}$-Wert von $700 \cdot 10^{-6}$ ein Gehalt von nur etwa 5 Proz. zweiwertigen Kobalts — bezogen auf den Gesamtkobaltgehalt — entsprechen. Solche geringen Mengen an Kobaltosalzen kann man optisch nicht erkennen, da die sehr geringe Lichtabsorption des zweiwertigen Kobalts durch die sehr viel stärkere des dreiwertigen Kobalts überdeckt wird.

Wenn die Annahme richtig ist, daß der Paramagnetismus bei der „Komplex"gerbung auf sekundär entstandene zweiwertige Kobaltverbindungen zurückzuführen ist, so war anzunehmen, daß unter Bedingungen, unter denen stärkere Reduktionswirkungen der Gelatine zu erwarten sind, mehr zweiwertiges Kobalt entstand. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Tabelle V (S. 123) zeigt.

Als Gesamtergebnis der magnetischen Messungen stellen wir somit folgendes fest:

1. Die magnetischen Messungen bestätigen die optischen, soweit es sich um „Hydroxyd"-gerbung handelt.

2. Sie führen im Falle der „Komplex"-gerbung zu einer Erweiterung des Ergebnisses der optischen Messungen, indem sie wahrscheinlich machen, daß bei der Gerbung als Nebenprodukt eine geringe Menge zweiwertigen Kobalts entsteht.

[14]) Ebenfalls zu erörtern wäre die Bildung von einfachen Co^{3+}-Ionen, die dann evtl. „normale" Komplexe bilden. [Über „Durchdringungs"- und „normale" Komplexe vgl. u. a. W. Klemm, Magnetochemie (Leipzig 1936), 183.] Dies scheint jedoch wenig wahrscheinlich, da dreiwertiges Kobalt, abgesehen von Fluoriden, Oxyden und wasserhaltigen Hydroxyden, nur in typischen „Durchdringungs"-komplexen beständig ist, die stets diamagnetisch sind. — Daß unsere Ausgangskomplexe frei von paramagnetischen Verunreinigungen waren, wurde selbstverständlich geprüft.

Tabelle V. Magnetisches Verhalten der höheren Temperaturen ausgesetzten gegerbten Gelatine*).

	Mol.-Suszeptibilität · 10^6 bei 20° C	Farbe der Gelatine	wahrscheinlicher Gehalt an zweiwert. Kobalt in %
Bei Zimmertemperatur getrocknet	700	violett	5
1 Min. in siedendes Wasser gelegt	2460	dunkelbraun	17,5
24 Std. bei 103° C getrocknet	3300	blau	23,5
60 Std. bei 103° C getrocknet	4620	blau	33
6 Std. bei 150° C getrocknet	8440	dunkelbraun	62

*) Die Messungen sind an einer mit 2proz. Dichro-chloridlösung 4 Stunden lang gegerbten Gelatine durchgeführt.

3. Zur Frage der Bildung verolter Komplexe.

Nach Stiasny und Küntzel ist es für die Chromgerbung von wesentlicher Bedeutung, daß verolte, d. h. mehrkernige, durch OH- bzw. —O— -Brücken verbundene Komplexe vorliegen. Aus den bisher mitgeteilten Versuchen mit einkernigen Komplexen können wir für diese Auffassung für den Sonderfall der Kobaltgerbung keine Stütze gewinnen, soweit es sich überhaupt um „Komplex"gerbung handelt. Es besagt zwar nicht viel, daß als „Gerbstoffbildner" einkernige Komplexe vorlagen; denn es konnte in der Gelatine beim Übergang zum „Gerbstoff" Verolung stattgefunden haben. Dann wäre es aber recht merkwürdig, daß die Lichtabsorption der gegerbten Gelatine so weitgehend mit der der ursprünglichen Komplexsalzlösung übereinstimmt. Es scheint danach so, als ob bei der Kobaltgerbung mehrkernige Komplexe — wenigstens im Anfangszustand — nicht gebildet werden.

Gegen diese Auffassung könnte man einwenden, daß ja mit der Verolung ein nennenswerter optischer Effekt nicht verbunden zu sein braucht, und daß doch in Wirklichkeit kleine Veränderungen des Absorptionsspektrums — die wir als Beginn einer Hydroxydbildung gedeutet hatten — auftreten; diese könnten ebensogut von der Verolung herrühren. Es erschien uns daher wünschenswert, zur weiteren Klärung dieser Frage noch einige Gerbversuche mit mehrkernigen und zwar verolten Komplexen durchzuführen.

Zur Untersuchung wurden benutzt: Oktammindiol-dikobaltichlorid, Hexammin-triol-dikobaltichlorid und Dodekammin-hexol-tetrakobaltichlorid. Von diesen Salzen zeigte das Oktammin-diol-dikobaltichlorid eine ausgezeichnete Gerbwirkung. Das gegerbte Produkt war kochfest und hatte über 3 Proz. Kobalt in nicht auswaschbarer Form aufgenommen. Hier liegt jedoch keine „Komplex"gerbung vor; das optische Verhalten zeigte vielmehr einwandfrei, daß es sich um „Hydroxyd"gerbung handelt. Dies ist nicht überraschend, da sich auch die wässerige Lösung sehr rasch unter Hydroxydbildung zersetzt.

Kann somit dieses Salz nicht als ein Hinweis darauf angesehen werden, daß verolte Komplexe besonders gut gerben, so ist dies bei den beiden übrigen Komplexen erst recht nicht der Fall; denn diese Komplexe gerben bei kurzer Gerbdauer überhaupt nicht.

Erst bei langer Gerbdauer zeigten das Hexammin-triol-dikobaltichlorid und das Dodekammin-hexol-tetrakobaltichlorid Gerbwirkungen. Diese gehen aber, wie die optische Untersuchung zeigte, auf Hydroxydbildung zurück. Dabei ist das Verhalten des Hexammin-triol-dikobaltchlorids besonders aufschlußreich; denn dieses Salz entsteht aus dem Dichro-chlorid $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ durch Zugabe von Natronlauge und geht durch Behandlung mit Salzsäure wieder in den gleichen einkernigen Komplex zurück. Dieser einkernige Komplex gerbt aber ausgezeichnet, der verolte dagegen fast gar nicht. Gerade dieses Beispiel zeigt daher, daß die Annahme, daß verolte Komplexe zur Gerbung notwendig sind, zum mindesten für die Kobaltgerbung nicht zutrifft.

C. Versuche über die Eisengerbung; Schlußfolgerungen.

1. Gerbung mit Ferrisalzen.

Mit Rücksicht auf unsere Versuche über die Kobaltgerbung schien es nicht ohne Interesse, unter entsprechenden Bedingungen auch einige Versuche über die Eisengerbung durchzuführen. Über diese möchten wir noch kurz berichten.

Magnetische Messungen. Wir versprachen uns von Suszeptibilitätsmessungen hier besondere Aufschlüsse über den Bindungszustand; denn Durchdringungskomplexe[15]), wie sie bei den Kobaltkomplexen auftreten, sollten zu magnetischen Momenten von 1,73 Magnetonen führen, normale Komplexe[15]) dagegen, wie sie etwa bei den Ferrichlorid-ammoniakaten zu finden sind, würden ein Moment von 5,9 Magnetonen ergeben. Für die „Hydroxyd"gerbung war es von vornherein nicht vorauszusagen, wie groß das magnetische Moment sein würde. Es war aber nach den bisherigen ausgedehnten Untersuchungen an Eisenhydroxyden zu erwarten, daß sich beim Vorliegen von „Hydroxyd"gerbung erhebliche Abweichungen vom Ionenmagnetismus und vor allen Dingen vom Curie'schen Gesetz zeigen würden.

Um einen Überblick zu bekommen, mit welchen Werten zu rechnen war, untersuchte man einige Lösungen kolloiden Eisenhydroxyds der Firma Merck, Darmstadt. Diese ergaben bei — 183° C

[15]) Über „Durchdringungs"- und „normale" Komplexe vgl. Anm. 14 S. 122.

Momente von etwa 2,7 Magnetonen, bei Zimmertemperatur von etwa 3,0 Magnetonen.

Als wir nun eine Reihe von Gelatinen, die mit verschiedenen Eisensalzen gegerbt waren, untersuchten, fanden wir ganz ähnliche Werte für das magnetische Moment. Es lag demnach nahe, „Hydroxyd"gerbung anzunehmen. Dieser Schluß erwies sich jedoch als nicht zwingend; denn als wir Komplexsalze vom Typus der Triferri-hydroxoverbindungen untersuchten, fanden wir sowohl in Lösung als auch im festen Zustand ebenfalls derartige Werte. Bei diesen Komplexverbindungen liegen also weder Durchdringungs- noch normale Komplexe vor; ihr magnetisches Verhalten weist vielmehr auf eine Zwischenstellung zwischen diesen beiden Bindungsarten hin. Ähnliche Komplexe können aber durchaus auch in der gegerbten Gelatine vorhanden sein. Demnach konnten hier magnetische Messungen zur Klärung über den Gerbvorgang nichts wesentliches beitragen.

Optische Messungen. Eine gewisse Klärung brachten optische Messungen. Sie zeigten, daß das Absorptionsspektrum der eisengegerbten Gelatine von dem des kolloiden Eisenhydroxyds verschieden war und gewisse Ähnlichkeit mit dem der Triferribasen aufwies.

Verhalten gegen Natronlauge. Sprach demnach das optische Verhalten dafür, daß beim Eisen eine Gerbung durch verolte Komplexe, nicht aber durch das Hydroxyd selbst erfolgt, so sehen wir einen entscheidenden Beweis für diese Annahme in dem Verhalten gegen verdünnte Natronlauge. Bei der Kobaltkomplexgerbung hatte sich ja nach Seite 119/20 gezeigt, daß durch 5 Minuten lange Behandlung mit einer einprozentigen Natronlauge die Gerbwirkung keineswegs verschlechtert wurde. Bei eisengegerbter Gelatine war es dagegen ganz anders: das vorher durch die Gerbung verfestigte Produkt verlor bei dieser Behandlung vollkommen die Festigkeit und quoll gallertig auf. Dies dürfte ein entscheidender Beweis dafür sein, daß Ferrihydroxyd[16]) im Gegensatz zum Kobalt-III-hydroxyd überhaupt keine Gerbwirkung besitzt. Demnach kann es sich bei der Eisengerbung nur um „Komplex"gerbung handeln.

Der eben geschilderte Befund erklärt auch, warum bei der Eisengerbung keine kochfeste Gelatine erhältlich ist, obwohl die Gerbwirkung bei Zimmertemperatur recht stark erscheint. Es wird eben hier, ähnlich wie bei den Kobaltsalzen, mit steigender Temperatur eine Hydrolyse der gerbenden Komplexe erfolgen und das entstehende Hydroxyd gerbt nicht mehr.

Es verdient in diesem Zusammenhang hervorgehoben zu werden, daß chromgegerbte Gelatine bei einer entsprechenden Behandlung mit 1proz. Natronlauge fest bleibt; falls hier Hydroxyd oder hochbasische Komplexe entstehen — worüber wir im einzelnen keine Versuche durchgeführt haben —, so müssen diese ebenfalls gerben[17]).

2. Schlußbemerkungen.

Als Gesamtergebnis unserer Untersuchungen können wir feststellen, daß geeignete Komplexverbindungen des dreiwertigen Kobalts gute Gerbeigenschaften zeigen. Bei der Gerbung kann sich sofort Hydroxyd (oder diesem nahestehende Verbindungen) bilden. Die Gerbung kann jedoch auch zunächst unter Komplexbildung erfolgen; diese Komplexe gehen jedoch — im nassen Zustand schon bei Zimmertemperatur, im trockenen Zustand erst bei höheren Temperaturen — allmählich in Hydroxyd über, das auf jeden Fall den stabilen Endzustand darstellt. Die Kochfestigkeit der kobaltgegerbten Gelatine beruht in jedem Falle auf „Hydroxyd"gerbung.

Bei der Eisengerbung dürfte die erste Stufe der Gerbung ebenfalls die Komplexbildung sein. Hier zeigt jedoch das Hydroxyd keine gerbende Wirkung; infolgedessen sind die eisengegerbten Gelatinen nicht kochfest. Auch die Schwierigkeiten, die man bezüglich der Lagerbeständigkeit eisengegerbten Leders beobachtet hat, könnten hiermit zusammenhängen.

Mit der Chromgerbung zeigt die Kobaltgerbung große Ähnlichkeiten. Allerdings erscheint die Chromgerbung überlegen, weil chromgegerbte Gelatine beim Kochen unverändert bleibt, während kobaltgegerbte zwar kochfest ist, aber beim Kochen Schrumpfung erleidet. Eine weitere Schwäche der Kobaltgerbung liegt sicherlich darin, daß man — wie unsere Versuche zeigen —, mit dem Übergang von dreiwertigem Kobalt in den zweiwertigen Zustand rechnen muß. Immerhin wird eine Aussage darüber, ob der Kobaltgerbung für die Lederindustrie irgendeine Bedeutung zukommt, erst dann gemacht werden können, wenn praktische Versuche mit Kobaltgerbung vorliegen.

Zusammenfassung.

1. Es werden Gerbversuche mit Kobalt-III-komplexsalzen an Gelatine durchgeführt.

[16]) bzw. diesem nahestehende sehr hochbasische Verbindungen!

[17]) Wir möchten nochmals darauf hinweisen, daß wir damit nicht behaupten wollen, daß reines Chromhydroxyd auch bei Abwesenheit von Elektrolyten Gerbwirkung zeigt. Vgl. dazu auch Fußnote 10 auf Seite 120.

Gute Gerbwirkung zeigen nur die Tri- und Diammine. Bei Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Komplex gerben auch Tetrammine.

2. Der Anfangszustand der Gerbung besteht bei den hydroxylfreien Komplexsalzen in einer Komplexbildung mit den Polypeptidketten der Gelatine; beim Altern bilden sich — im feuchten Zustande verhältnismäßig schnell, im trocknen sehr langsam — hydroxydähnliche Zustände, die jedoch ebenfalls gerben. Der Übergang erfolgt beim Erhitzen auf 80—100° sehr schnell.

3. Enthält der Komplex dagegen eine OH-Gruppe, so tritt sofort „Hydroxyd"-Gerbung ein.

4. Man kann auch mit Kobalt-III-hydroxyd gerben, wenn dieses in der Gelatine selbst erzeugt wird.

5. Nach dem magnetischen Verhalten bildet sich bei der „Komplexgerbung" etwas Kobaltosalz.

6. Eisenverbindungen gerben unter Komplexbildung mit der Gelatine; Eisenhydroxyd besitzt keine gerbende Wirkung.

* * *

Die vorliegende Untersuchung erfolgte auf Anregung und mit Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, der wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Aus der University of Idaho, Moscow, Idaho, USA.

Übersättigung und Bildung von Liesegang'schen Ringen, III.

Von Andrew van Hook.[1]) (Eingegangen am 27. Januar 1939)

Einleitung.

Seit der ersten, prinzipiellen Beschreibung von rhythmischen Fällungen durch Liesegang (1) im Jahre 1896 hat sich eine beträchtliche Literatur angesammelt über die Theorie ihres Entstehungsmechanismus. Allen voran steht unter diesen zahlreichen Theorien (2) die Übersättigungstheorie von Wilh. Ostwald (3), gegen die verschiedene Einwendungen erhoben worden sind, insbesondere, weil ein direkter Beweis für die Übersättigung fehlte (4) und infolge der Tatsache, daß auch Ringe entstehen, wenn Keime des zu fällenden Stoffes zugegen sind. Weitere qualitative und quantitative Angaben über diese beiden Punkte sind in letzter Zeit veröffentlicht worden (5).

Es ist gezeigt worden, daß die üblichen Stoffe, die Liesegang-Ringe geben, leicht in kristalloider Form Übersättigungen bilden und daß tatsächlich eine solche Übersättigung auftritt, unmittelbar bevor ein solcher Ring sich abscheidet. Die einzige notwendige Bedingung für die Bildung von Ringen in Gegenwart von Keimen ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich mit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit groß ist. Es müßte dann also eine kritische Konzentration an Keimen existieren, oberhalb der eine rhythmische Fällung nicht mehr auftritt. Für einen gegebenen experimentellen Ansatz, bei dem alle Variablen bis auf die Keimkonzentration konstant gehalten sind, muß die Schärfe und Anzahl (bzw. Abstand) der Ringe im selben Maße zunehmen, wie die Keimkonzentration unter diesen kritischen Wert sinkt. Das Ausmaß dieser Ringbildung ist durch die Beziehung:

$$cx^2 \approx \text{const.}$$

definiert; wobei c die Keimkonzentration und x den Abstand der Ringe von einem willkürlichen Ausgangspunkt aus gemessen bedeuten. Dieser Ausdruck folgt aus der Bedingung, daß die Diffusionsgeschwindigkeit und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit in einer angeimpften Umgebung an der Grenze der Ringbildung einander gleich sind. Der obige Ausdruck ist in beschränktem Umfange experimentell bestätigt worden (5). Es ist geplant, die Analyse zu verbessern, nachdem wir uns genauer über die Kristallwachstumsgeschwindigkeit in einem solchen komplexen Medium informiert haben[2]).

2. In der oben angeführten Arbeit beobachteten wir, daß, wenn die Anzahl der gebildeten Ringe[3]), n, für den Abstand der Ringbildung, x, eingesetzt wurde, $\log c$ in Abhängigkeit von n eine Gerade ergab. Das legte sofort eine halblogarithmische Beziehung zwischen x und n nahe; zumal $\log c$ gegen $\log x$ ebenfalls eine Gerade ergab. Die Beziehungen wurden damals nicht weiter untersucht, da die experimentellen Unter-

[1]) Übersetzt von W. Mischke (Leipzig).

[2]) Diese Aufgabe haben wir inzwischen in Angriff genommen.

[3]) Deutlich sichtbar bei einer 12fachen Vergrößerung und einer Auflösung in der Größenordnung von 0,05 mm.

suchungen sich auf die Variable x richteten. Spätere Lektüre zeigte uns, daß Neumann und Costeanu (6) dieselbe Beziehung in ihrer Gleichung

$$\ln x \approx \text{const}\,(n) + \text{const}'$$

wiedergegeben haben.

3. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit weiteren Folgerungen und Untersuchungen der obigen Gleichung. Neumann und Costeanu leiteten sie ursprünglich näherungsweise in der folgenden Form ab:

$$\ln x_n \approx 2\left(\frac{k'}{k}\right)^2 \cdot n + \text{const.} \qquad [1$$

Hierin ist: x_n der Abstand eines gegebenen Liesegang-Ringes vom Ausgangspunkt; n die Anzahl der Ringe; k die Konstante von Morse und Pierce (7) und gleich $x_n/\sqrt{t_n}$, wenn t_n die Zeit bedeutet, nach der der $n$te Ring erscheint; k' kann als Bauer-Konstante (8) bezeichnet werden, gleich $\Delta x/\sqrt{\Delta t}$; man kann sie als Ableitung aus der Beziehung von Jablynski (9) oder Schleusner auffassen,

$$\frac{x_n}{x_{n-1}} \cdot \frac{\Delta x_n}{\Delta x_{n-1}} = A. \quad ^{4})$$

Es kann gezeigt werden, daß die obige Gleichung [1] direkt aus der Jablynskischen Proportion folgt und in diesem Sinne eher als exakt anstatt als angenähert zu betrachten ist.

Denn: wenn x_1 = der Abstand des ersten Ringes vom Ausgangspunkt ist,

x_2 = „ „ „ zweiten „ „ „ „ $= Ax_1$,
x_3 = „ „ „ dritten „ „ „ „ $= Ax_2 = A^2x_1$,
$\vdots$ = „ „ „ $\vdots$ „ „ „ „ $\vdots$
x_n = „ „ „ $n$ten „ „ „ „ $= Ax_{n-1} = A^{n-1}x_1$

oder:

$$\ln x_n = (n-1)\ln A + \ln x_1 \qquad [3[$$
$$\ln x_n = (\ln A)\,n + (\ln x_1 - \ln A). \quad ^{5})$$

Auf Grund dieses idealen Ergebnisses enthält jedes System von rhythmischen Abscheidungen in endlichem Abstand von dem Ursprung eine unendliche Anzahl von Ringen. Es ist bekannt, ist aber nicht mit genügend Nachdruck betont worden (11, 12, 5), daß die Beziehungen von Morse und Pierce und von Schleusner nur von ganz bestimmten, später entstehenden Teilen des Fällungssystems befolgt werden. Es liegt an der Versuchsanordnung und an der Tatsache, daß an der Berührungsgrenze der beiden fällenden Medien eine allgemeine undifferenzierte Fällung auftritt (13, 5), daß Abweichungen auftreten[6]). Deshalb wird also eine endliche Anzahl von Ringen, die man abgezählt hat, nicht mit der unendlichen Anzahl, die von der Theorie gefordert wird, übereinstimmen; oder die endliche Anzahl, die innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit unterschieden werden kann, richtet sich nach den Grundgesetzen der periodischen Fällung, die für den gesamten Verlauf gelten. Diese berechnete Zahl und nicht die jeweils abgezählte ist es, die man mit der auf Grund der Überlegungen von Christiansen und Wulf (11) errechneten vergleichen muß[7]).

Wir bestimmen diese Zahl folgendermaßen:

$$\Delta x_n + \Delta x_{n-1} + \Delta x_{n-2} + \ldots . \Delta x_1 = x_n,$$
$$\Delta x_n + \frac{\Delta x_n}{A} + \frac{\Delta x_n}{A^2} + \ldots . \frac{\Delta x_n}{A^{n-1}} = x_n,$$
$$\frac{x_n}{\Delta x_n} = 1 + \frac{1}{A} + \frac{1}{A^2} + \ldots . \frac{1}{A^{n-1}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{A}\right)}.$$

Der Fehler, den man in die Summe $\frac{x_n}{\Delta x_n}$ durch Vernachlässigung aller Glieder nach dem $m$ten hineinbringt, beträgt:

$$\frac{1}{A^m\left(1 - \frac{1}{A}\right)}.$$

---

[4]) $$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n + x_{n-1}} = \frac{A-1}{A+1},$$
$$\frac{x_n - x_{n-1}}{\sqrt{x_n^2 - x_{n-1}^2}} = \sqrt{\frac{A-1}{A+1}},$$
$$\frac{x_n - x_{n-1}}{\sqrt{t_n - t_{n-1}}} = k\sqrt{\frac{A-1}{A+1}} = k'. \qquad [2]$$

[5]) Wenn man nur den ersten Term der Reihe

$$\ln x = 2\left[\frac{x-1}{x+1} + \frac{1}{3}\left(\frac{x-1}{x+1}\right)^2 + \ldots .\right]$$

benutzt, so wird (3) sofort zu der Gleichung von Neumann und Costeanu reduziert (5).

[6]) Die Analysis hält sich streng nur an die Front der Diffusionswelle und nicht an den abgeschiedenen Ring selbst. Deshalb werden die Ergebnisse zu Beginn, wenn die Ringe sich häufen, durch die Gegenwart des Niederschlages beeinflußt werden. Eine Berechnung des Einflusses, den die vorhergehenden und wachsenden Ringe ausüben, wird erst möglich sein, nachdem mehr über die Geschwindigkeit, mit der das ankommende Reagens durch die wachsenden Kristalle aufgenommen wird, bekannt ist.

[7]) Neumann und Costeanu verwerfen die (auf dem de Broglie'schen Ausdruck basierte) Gleichung von Christiansen und Wulf, da diese Gleichung eine weit geringere Anzahl von Ringen vorhersagt, als wirklich beobachtet und gezählt werden kann.

In dem System, das Neumann und Costeanu in ihrer Tabelle VIII beschreiben, beträgt der für die letzten fünf x-Werte berechnete Wert für A $1{,}012 \pm 0{,}0007$[8a]). Der wahrscheinliche Wert für $\frac{A}{A-1}$ ist dann $84{,}3 \pm 4{,}9$[8b]). Setzen wir 4,9 gleich $\frac{1}{A^m\left(1-\frac{1}{A}\right)}$, so ergibt sich $m = 237$. Das ist so zu deuten, daß über zweihundert Ringe innerhalb der Meßgenauigkeit ausgezählt werden können, wenn das System von allem Anfang an den Grundgesetzen für rhythmische Fällungen gehorcht hat. Dieselbe Größenordnung ergibt sich, wenn wir mit der Annahme einer Genauigkeit von 0,02 mm für den Wert von x rechnen. Die nach der Gleichung von Christiansen und Wulf berechneten 36 Ringe sind nur mit einem wahrscheinlichen Beobachtungsfehler von $\pm$ 0,07 mm vereinbar. Da dieser Fehler größer ist als üblicherweise die Messung ergibt, so zeigt diese Rechnung, daß der Meßfehler berücksichtigt werden muß, wenn man die Anzahl der theoretisch in einer Reihe von Ringen unterscheidbaren Ringe angeben will. Die Diskussion zeigt auch, daß die nach Christiansen und Wulf berechnete Anzahl der Ringe nicht wirklich abweicht, wennschon ihr Wert nicht mit der jeweils gemessenen Zahl übereinstimmt.

[8]) Mellor, Höhere Mathematik, Longmans Green (London 1912); a) Seite 524; b) Seite 529.

Zusammenfassung.

1. Der Ausdruck $\ln x = (\text{const})\, n + \text{const}'$ wird direkt aus der Beziehung von Jablynski abgeleitet.

2. Es wird gezeigt, daß die früheren Beobachtungen über das Ausmaß der Ringbildung mit dieser Gleichung in Übereinstimmung stehen.

3. Der Ausdruck von Christiansen und Wulf ist brauchbar, wenn man anstatt der beobachteten eine berechnete Anzahl von Ringen einsetzt.

Literatur.

1. Liesegang, Phot. Archiv **21**, 221 (1896).
2. E. S. Hedges, Liesegang Rings (London 1912).
3. Wilh. Ostwald, Grundriß d. allgemeinen Chemie, 7. Aufl. (Dresden 1923).
4. Lincoln und Hillyer, J. physic. Chem. **38**, 907 (1934); E. B. Hughes, Biochemical J. **28**, 1086 (1934); Kolloid-Z. **71**, 100; **72**, 216 (1935).
5. A. van Hook, J. physic. Chem. **42**, 1191, 1201 (1938).
6. Neumann und Costeanu, Kolloid-Z. **84**, 131 (1938).
7. Morse und Pierce, Z. physik. Chem. **45**, 589 (1903).
8. H. Bauer, Z. physik. Chem. **27**, 145 (1934).
9. M. Jablynski, Bull. Soc. Chim. biol. (4) **33**, 1592 (1923).
10. Schleusner, Kolloid-Z. **34**, 338 (1924).
11. J. A. Christiansen und I. Wulf, Z. physik. Chem. **26**, 187 (1934).
12. Ammon und Ammon, Kolloid-Z. **73**, 204 (1934).
13. R. Bucher, Die Diffusionsanalyse am Blutplasmagel (Basel 1937).

Aus der London Midland and Scottish Railway Company, Research Laboratory, Derby.

Zur Ermittlung der Porenweite keramischer Filter und von Glasfiltern durch die Systeme Luft/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Flüssigkeit.

Von Robert Schnurmann.

(Eingegangen am 9. März 1939)

In einer Untersuchung der Methode des maximalen Blasendrucks geht H. Knöll[1]) von der Cantor'schen Formel aus

$$D = \frac{4\,\alpha \cdot 760 \cdot 10^4}{p \cdot 1{,}003 \cdot 10^6},$$

wo D den Porendurchmesser in μ bedeutet, α die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung in dyn/cm und p den Druck in mm Quecksilber, und kommt zu dem Schluß, daß das Blasendruckverfahren „nicht gestattet, einen Durchmesserwert für die maximale Pore eines Filters anzugeben. Die aus dem Blasendruck errechneten Werte liegen zu niedrig". Die Cantor'sche Formel ist abgeleitet als Gleichgewichtsbedingung[2]) und ihr Wert für die Bestimmung der Porenweite von keramischen Filtern und Glasfiltern ist unter Berücksichtigung dieses Umstands eingehend untersucht und diskutiert worden[3]). Bei konstantem Druckanstieg auf der einen Seite eines Filters oder einer Einzelkapillare wird die Einstellung des Gleichgewichts nicht abgewartet und Knöll findet bei solcher Arbeitsweise, wie erwartet werden muß, einen zu hohen

[1]) H. Knöll, Kolloid-Z. **86**, 1 (1939).

[2]) M. Cantor, Ann. Physik **47**, 399 (1892).

[3]) H. Bechhold und R. Schnurmann, Z. physik. Chem. Abt. A **142**, 1 (1929).

Druckwert für das Gasen der Poren und rechnet daraus einen niedrigeren Porendurchmesser aus, als die Messung des Durchmessers der Einzelkapillare unter dem Mikroskop ergibt. Auf Grund seines Befundes verwirft Knöll mit Recht die bisher im Glaswerk angewandte Methode zur Filtermessung, bei der „die einzelnen Filter bei sehr raschem Druckanstieg mit Äther als Sperrflüssigkeit gemessen wurden" und bemerkt zu Unrecht, daß das Blasendruckverfahren keinen realen Durchmesserwert ergeben kann. Die Anwendung einer Formel, die auf einer Gleichgewichtsbetrachtung beruht, kann nur dann reale Werte ergeben, wenn sie auf Gleichgewichtsfälle und unter Einhaltung aller übrigen Voraussetzungen[4]) angewandt wird.

[4]) loc. cit. S. 4. F. Kohlrausch's Lehrbuch der praktischen Physik (13. Aufl., S. 244) gibt an: „Aus einer in die Flüssigkeit tauchenden vertikalen Kapillare . . . werde eine Luftblase in die Flüssigkeit langsam ausgetrieben."

Bei der Messung von Filtern mit nahe benachbarten Poren, die mikroskopisch oder submikroskopisch sind, wird es, wie früher ausgeführt[5]), und wie in Knöll's Fig. 7, 8 und 9 gut veranschaulicht ist, immer unmöglich sein anzunehmen, daß der mittels des maximalen Blasendruckverfahrens zuerst sichtbar werdende Meniskus ein Maß für die größte Pore ist. Statt dessen scheint er eine Gruppe von benachbart liegenden weitesten Poren anzuzeigen, die beobachtbar werden durch Vereinigung der submikroskopischen Flüssigkeitsmenisken. Dieselbe Überlegung würde für die Beobachtung der „letzten Pore" gelten. In Übereinstimmung damit fanden Bechhold und Schnurmann[6]) geringere Abweichungen der mit verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Meßergebnisse für Filter, deren Porenweiten kleiner als $4\,\mu$ waren, als für Filter mit größeren Porenweiten als $4\,\mu$.

[5]) loc. cit. S. 13 und Kolloid-Z. **80**, 149 (1937).
[6]) loc. cit. S. 15 und 23.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient.

I. Die Adsorption von Säuren an Kohle.

Von Wolfgang Ostwald.

Einleitung.

1. In einer vor mehreren Jahren erschienenen Arbeit[1]) hatte der Verfasser die Vermutung ausgesprochen, daß die Heranziehung des Aktivitätskoeffizienten elektrolytischer Lösungen nicht nur auf dem Gebiete der Koagulationserscheinungen, sondern auch auf anderen Gebieten der Kolloid- und Grenzschichtforschung sich ähnlich fruchtbar, zum mindesten sich ähnlich vereinfachend auswirken würde, wie dies im Falle der Elektrolytkoagulation suspensoider Sole heute klar vor Augen liegt[2]). Wenn es möglich ist, durch Einführung des Aktivitätskoeffizienten des elektrolythaltigen Dispersionsmittels zum ersten Male in der Geschichte des Koagulationsproblems die Koagulationswirkung von Neutralsalzen aller Wertigkeiten mit einer einzigen Zahl, dem Werte des Aktivitätskoeffizienten (A.K.) des dominierenden Ions, in guter Annäherung zu kennzeichnen, so bedeutet dies, daß der Aktivitätskoeffizient eine wichtigere physikalisch-chemische Bedeutung besitzt, als man bisher annahm. Vor allen Dingen ist der A.K. offenbar mehr als nur ein dimensionsloser Zahlenfaktor, trotzdem er bekanntlich nur als solcher in die Theorie der Elektrolyte 1901 von G. N. Lewis eingeführt wurde. Gerade so wie vor 60 Jahren J. H. van't Hoff den Zahlenfaktor i einführte, um das Verhalten elektrolytischer Lösungen durch das Produkt ic zahlenmäßig mit der osmotischen Theorie in Übereinstimmung zu bringen, gerade so erfolgte, geschichtlich gesehen, die Einführung des Faktors f durch Lewis, um durch das Produkt $fc = a$ den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes zu genügen. Der Zahlenfaktor i erhielt in der Theorie der Osmose eine physikalisch-chemische Bedeutung, nämlich diejenige des Dissoziationsgrades der Lösung. Aber auch der Faktor f besitzt in der neueren physikalischen Theorie der Elektrolyte von Milner-Debye-Hückel eine physikalische Bedeutung. Er ist ein Maß für die Intensität der interionalen Anziehungskräfte innerhalb des kinetisch-statistischen Gitters einer Elektrolytlösung. Freilich ist dieser phänomenologische Sinn des Aktivitätskoeffizienten bisher nur außerordentlich wenig beachtet worden, so wenig, daß der Verfasser wiederholt gefragt wurde, was die von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten, in denen

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **73**, 326 (1935).
[2]) Vgl. die Serie einschlägiger Arbeiten seit 1935 in vorliegender Zeitschrift sowie die Zusammenfassung im J. physic. chem. **42**, 981 (1938).

der A.K. die Hauptrolle spielt, „eigentlich bedeuten". Die Heraushebung des A.K. als eines physikalisch-chemischen Faktors von großer, zuweilen ausschlaggebender Rolle war ein so ungewohnter Schritt, daß der Verfasser u. a. auch den Einwand hörte, daß „doch nicht gut dieser Zahlenfaktor allein maßgebend sein könnte", und daß „vielleicht dieser Zahlenfaktor nur eine Kennzahl für irgendeine andere, noch unbekannte physikalisch-chemische Größe darstellt". Welche unbekannte physikalisch-chemische Größe dies sein könnte, ist allerdings dem Verfasser bisher nicht gesagt worden. Nach seiner Meinung braucht man auch nach einer noch unbekannten Bedeutung des A.K. nicht mehr zu suchen, da die physikalische Theorie der Elektrolyte eine solche Bedeutung schon geliefert hat. Freilich muß zugegeben werden, daß in den Abhandlungen und Monographien über die neuere Theorie der Elektrolyte diese physikalische Bedeutung von f auffällig wenig beachtet bzw. herausgearbeitet wird. Es wäre daher sehr zu begrüßen, wenn speziell von physikalischer Seite aus eine ausführlichere Diskussion der physikalisch-chemischen „Bedeutung" des A.K. gegeben würde, als dies bisher geschehen ist. Bekanntlich hat niemand noch zu viel gewußt, auch nicht über die physikalische Bedeutung des A.K.

Von den zahlreichen bisherigen Anwendungen des Aktivitätsbegriffes, also des Produktes fc selbst, wie sie vom Standpunkte der Theorie der Kolloidelektrolyte von N. Bjerrum, F. G. Donnan, E. Linderström-Lang, G. Adair, E. J. Cohn, A. A. Green, van Rysselberghe, Hartley usw., insbesondere auch von Wo. Pauli, E. Valkó, H. R. Kruyt u. a. im Schrifttum zu finden sind, unterscheidet sich die vom Verfasser vertretene Auffassung grundsätzlich darin, daß nach ihm nicht das Produkt fc, sondern nur der Faktor f maßgeblich oder quantitativ kennzeichnend ist für eine ganze Reihe von Kolloid- und Grenzschichterscheinungen. Es sei z. B. an die von A. von Buzágh[3]) studierten Erscheinungen des Haftens von Quarzteilchen in Elektrolytlösungen erinnert, bei denen der vielleicht unmittelbarste Effekt der Einführung des A.K., die Vereinfachung in der Darstellung ziemlich verwickelter Erscheinungen, besonders deutlich hervortritt. Die unter sich sehr verschiedenartigen „individuellen" Kurven der Wirkungen von Elektrolyten von verschiedener Wertigkeit und von verschiedenem Bau lassen sich unmittelbar zu einer einzigen glatten Kurve vereinen, falls statt der Molaritäten oder Aktivitäten die Werte des A.K. zur Kennzeichnung gewählt werden. Diese vereinfachende und ordnende Wirkung der neuen Darstellungsform ist nicht nur äußerlicher Art. Wäre sie es, so würde die Einführung des A.K. allerdings schon darum eine gewisse Berechtigung haben. Die Möglichkeit solcher Vereinfachungen zeigt vielmehr, daß hier auf induktivem Weg und damit mit der sichersten und zeitbeständigsten Methode eine Variable gefunden wurde, welche derartige Erscheinungen weitgehend beherrscht. Daß diese Feststellung auf induktivem Weg erfolgt ist, freut den Verfasser besonders. Denn im Gegensatz zu der noch heute von vielen physikalisch-chemischen Fachgenossen vertretenen Meinung, Gesetzmäßigkeiten seien nur dann schön, wenn sie „theoretisch abgeleitet" seien — wobei unter theoretischer Ableitung zuweilen auch nur sekundär entwickelte mathematische Paraphrasen über ein induktiv erhaltenes Resultat verstanden werden — schätzt der Verfasser induktiv gefundene Gesetzmäßigkeiten besonders hoch. Er erinnert sich dabei etwa an die großen Vorbilder der induktiv gefundenen Gesetze eines Boyle, eines Faraday, eines Ohm, eines Robert Mayer, aber auch eines Hagen und Poiseuille oder eines Kohlrausch. Es ist übrigens auch eine unverständlich pessimistische Einstellung, zu glauben, daß die heute zur Verfügung stehenden theoretischen Prinzipien schon ausreichen sollten, um z. B. Kolloid- und Grenzschichterscheinungen, wenn auch nicht heute, so doch sicher später „deduktiv" verstehen zu können, so daß die Zeiten für das induktive Auffinden von — großen wie kleinen — Gesetzmäßigkeiten vorüber seien.

2. Im folgenden wird über vorwiegend rechnerische Arbeiten berichtet, die sich mit der Frage beschäftigen, ob die Heranziehung des A.K. auch die Erscheinungen der Elektrolytadsorption vielleicht einfacher als bisher darzustellen und besonders schärfer zahlenmäßig zu erfassen erlaubt, als dies bisher möglich war. Der Verfasser hat sich seit vier Jahren mit diesen Rechnungen beschäftigt und ein sehr umfangreiches Zahlenmaterial angesammelt, von dem in vorliegender Arbeit wie in den folgenden nur ein Bruchteil mitgeteilt werden kann. Eins der wichtigeren Resultate dieser Rechnungen, das Bestehen einer sehr einfachen, nämlich linearen „Adsorptionsisotherme" bei der Elektrolytadsorption etwa an Kohle über ein großes Konzentrationsgebiet, war dem Verfasser bereits Herbst 1935 bekannt.

[3]) A. von Buzágh, Kolloid-Z. **76**, 2 (1936); daselbst frühere Arbeiten.

Es wird im folgenden zunächst ein Überblick über die Resultate gegeben werden, die sich auf die Adsorption von Säuren an Kohle beziehen. Ein Vergleich der durch Einführung des A.K. erhaltenen Gleichung mit anderen für solche Fälle vorgeschlagenen Formeln wird erst in einer späteren Mitteilung dieser Serie gezogen werden, nachdem auch die Adsorption anderer Elektrolyte in gleicher Weise behandelt worden ist.

3. Wir bezeichnen im folgenden mit c die Anfangskonzentration des Adsorbendums, stets in Molaritäten (Mol/Liter), mit $c—x$ die Gleichgewichtskonzentration nach erfolgter Adsorption, und mit x den Konzentrationsunterschied zwischen Anfangs- und Gleichgewichtslösung, entsprechend der üblichen analytischen Methode zur Messung von Adsorptionseffekten. Gewöhnlich wird x dividiert durch m, die Menge des Adsorbens in g, als die adsorbierte Menge bezeichnet. Wie schon vor längerer Zeit hervorgehoben[4]) ist x experimentell[5]) zunächst nur ein Konzentrationsunterschied, und kann nur sehr bedingt der adsorbierten Menge gleichgesetzt werden, z. B. bei sehr kleinen Konzentrationen (Lösungsmittel im Überschuß und praktisch konstant) und insbesondere bei geringer gleichzeitiger Adsorption des Lösungsmittels. Bei größeren Konzentrationen und besonders bei starker gleichzeitiger Adsorption des Lösungsmittels ist die Gleichsetzung von Konzentrationsunterschied und adsorbierter Menge offenkundig falsch und führt zu absurden Folgerungen speziell im Gebiete höchster Konzentrationen; vgl. Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, loc. cit. Nicht nur experimentell, sondern auch dimensionsgemäß ist also x als Differenz zweier Konzentrationen ebenfalls eine Konzentration, wobei das Volum des Lösungsmittels (v) bei der üblichen Berechnung auf Molaritäten gleich $v—v_m$ Liter gesetzt wird (v_m = spezifisches Molvolum der gelösten Substanz).

Entsprechend der früher (loc. cit. 1922) entwickelten Anschauung findet bei jeder Adsorption in Lösung eine „Entmischung" der Lösung statt, eine Folge der Tatsache, daß alle wirksamen Adsorbentien für gelöste Stoffe benetzbar sind, und der daraus fließenden Folgerung, daß es eine „trockene" Adsorption in Lösungen nicht gibt, sowie entsprechend der weiteren Tatsache,

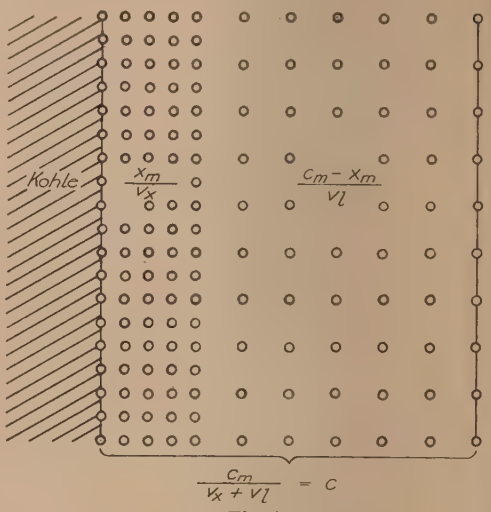


Fig. 1

daß zahlreiche positive Adsorptionen bei höheren Konzentrationen scheinbar in negative Adsorptionen umschlagen, bei denen also das Lösungsmittel stärker als das Gelöste adsorbiert wird[6]). Die in der Oberflächenschicht des Adsorbens befindliche „adsorbierte Lösung" stellt den einen Anteil bei der Entmischung dar, die mit ihr im Gleichgewicht befindliche „überstehende Lösung" den anderen. Fig. 1 gibt schematisch eine Anschauung von dieser Vorstellung. Natürlich ist die Grenze zwischen den zwei Lösungen verschiedener Konzentration ebenso unscharf wie etwa die Grenze einer Ionenwolke oder der Gouyschen diffusen Adsorptionsschicht und ihrer Umgebung. In der Fig. 1 bedeutet x_m die wirklich adsorbierte, d. h. in der Adsorptionsschicht sich befindende Menge, c_m die Anfangsmenge des Gelösten, $c_m—x_m$ die nach der Adsorption sich in der überstehenden Flüssigkeit befindliche Menge, v_x das Lösungsmittelvolum in der Adsorptionsschicht (genauer: vermindert um das spezifische Volum von $c_m—x_m$).

Selbstverständlich hat diese sich im Kraftfeld der Adsorption befindliche Flüssigkeitsschicht außer ihrer hohen Konzentration noch andere

[4]) Siehe insbesondere Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, Kolloid-Z. **30**, 279 (1922); **32**, 57 (1923); Wo. Ostwald und H. Schulze, Kolloid-Z. **36**, 289 (1925); K. Kanamaru, Kolloid-Z. **66**, 168 (1934) usw.

[5]) Bei der üblichen Methodik der Adsorptionsmessung.

[6]) Näheres über diese heute noch keineswegs allgemein beachteten Verhältnisse siehe die zitierten Arbeiten mit R. de Izaguirre. Handelt es sich gar um quellbare Adsorbentien wie Zellulose, Wolle usw., so ist die Berücksichtigung der mit der Elektrolytadsorption gekoppelten Lösungsmittelaufnahme von noch größerer Bedeutung; vgl. z. B. Welt (21. Aufl.) 257 oder die neueren Arbeiten von W. Schramek und H. Christoph, Kolloid-Beih. **48**, 227 (1938) und K. Saito, Kolloid-Beih. **49**, 365 (1939).

Besonderheiten, wie sie sich z. B. schon allein aus der Tatsache der mechanischen Haftung der Schicht am Adsorbens ergeben. Die Adsorptionsschicht ist also nach der Entmischungstheorie nicht „nur" eine konzentrierte Lösung, wie dies dem Verf. irrtümlicherweise gelegentlich zugeschrieben wurde. Man muß sich die Entmischung in Adsorptionsschicht und überstehende Lösung ähnlich vorstellen wie im einfachsten Falle etwa die spontane Entmischung des Tabakvirus und anderer kolloider Lösungen, bei denen bekanntlich bei Konzentrationserhöhung eine Schichtenbildung erfolgt (F. C. Bawden, J. D. Bernal u. a.; vgl. die zusammenfassende Darstellung bei J. Langmuir, J. chem. physics **6**, 873, 1938), wobei die beiden Schichten auch wesentliche qualitative Verschiedenheiten zeigen. Nur erfolgt die Entmischung hier durch im Innern des Systems gelegene Kräfte, zum Unterschied zu der Adsorptions-Entmischung, die das Resultat eines von außen ansetzenden Kraftfeldes ist.

Wie loc. cit. 1922 gezeigt wurde, ist es in bestimmten Fällen und unter bestimmten Voraussetzungen auch durchaus möglich, auf rechnerischem Wege sowohl die Volumina als auch die Konzentrationen dieser beiden Schichten zu bestimmen. Es wurde dies ausführlich an den Beispielen Essigsäure—Wasser—Kohle (nach D. Schmidt-Walter und A. M. Williams) und Phenol—Alkohol—Kohle (Br. Gustafson) gezeigt. Freilich handelt es sich hier gerade um Fälle, bei denen schwache Elektrolyte adsorbiert werden, die bekanntlich der physikalischen Elektrolyttheorie besondere Schwierigkeiten machen. Desgleichen sind die Voraussetzungen dieser Berechnung gerade im Falle der Adsorption starker Elektrolyte nicht immer gegeben[7]). Wenn wir eine Anwendung der physikalischen Aktivitätstheorie in allgemeinerem Maßstab auf die Adsorptionserscheinungen versuchen wollen, müssen wir uns zuerst auf starke Elektrolyte beschränken, fernerhin aber experimentelle Größen, im besonderen Konzentrationen zur Prüfung heranziehen, die ohne besondere theoretische Voraussetzungen möglichst rein experimentell gegeben sind.

Ein derartiger Begriff ist x im obengenannten Sinne, das heißt also nicht die reell oder auch nur scheinbar adsorbierte Menge, sondern der experimentell gefundene Konzentrationsunterschied c Mol/Liter — $(c-x)$ Mol/Liter = x Mol/Liter. Wir nennen x die virtuelle Konzentration der adsorbierten Lösung, virtuell darum, weil x ja nur eine rechnerische Bedeutung hat im Gegensatz zu x_m/v_x, der reellen Konzentration der adsorbierten Lösung bzw. der reellen Konzentration der Adsorptionsschicht gemäß Fig. 1. Obgleich also x die unmittelbarste experimentelle Größe jeder normalen Adsorptionsmessung darstellt, ist seine Bedeutung ganz und gar nicht so offenkundig, wie dies meist stillschweigend angenommen wird, so wenig, daß dem Verf. nur die Kennzeichnung „virtuelle Konzentration der adsorbierten Lösung" passend erscheint.

Entsprechend diesen Konzentrationsbegriffen werden wir in vorliegender Arbeit folgende Aktivitätskoeffizienten unterscheiden:

$f^{\pm}$ = Gesamt-A.K. der Lösungen; f^{+} bzw. f^{-} = Einzel-A.K. der Lösungen; $f_c^{\pm}$ = Gesamt-A.K. der Lösung vor der Adsorption; $f_{c-x}^{\pm}$ = Gesamt-A.K. der Lösung nach der Adsorption; $f_x^{\pm}$ = Gesamt-A.K. der adsorbierten Lösung von der virtuellen Konzentration x; f_x^{+} = Einzel-(Kationen-)A.K. der adsorbierten Lösung von der virtuellen Konzentration x usw.

Wie in den Arbeiten über die Koagulationserscheinungen (loc. cit. 1935 und folgende) gezeigt wurde, ist bei Berechnung der Einzel-A.K. von Salzen mit mehreren gleichnamigen Ionen im Molekül (z. B. H_2SO_4) statt der üblichen Ionenstärke

$$u = \frac{1}{2}(m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2)$$

(m = Molarität, z = Wertigkeit) die auf ein dominierendes Ion bezogene Ionenstärke einzusetzen, allgemein also:

$$u_n = \frac{1}{2n}(m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2);$$

n = Anzahl der dominierenden Ionen im Molekül.

Bei den üblichen Elektrolyten mit nur einem dominierenden Ion (z. B. Kation) im Molekül (z. B. NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ usw.) ist $n = 1$ und die übliche Definition für u ist gültig. Im Falle, z. B. von H_2SO_4 ist aber $n = 2$, so daß der Faktor vor der Klammer nicht $^1/_2$, sondern $^1/_4$ beträgt. Um diese Fälle auch äußerlich zu kennzeichnen, wird an die betreffenden f-Werte der Index n oben angebracht werden. Es ist also für H_2SO_4 der Kationen A.K. gleich ${}^nf^+$ bzw.

$$-\log {}^nf^+ = 0{,}5\sqrt{u_n} = 0{,}5\sqrt{u/2} = 0{,}5\sqrt{1{,}5\,m}.$$

Ergebnisse.

4. Von den experimentellen Arbeiten über die Adsorption von Säuren an Kohle bezieht sich der größere Teil auf organische, d. h. meist

[7]) Diese Voraussetzungen sind die Gültigkeit einer bekannten, z. B. der Boedecker'schen Exponentengleichung sowohl für die Adsorption des Gelösten als auch für die Adsorption des Lösungsmittels.

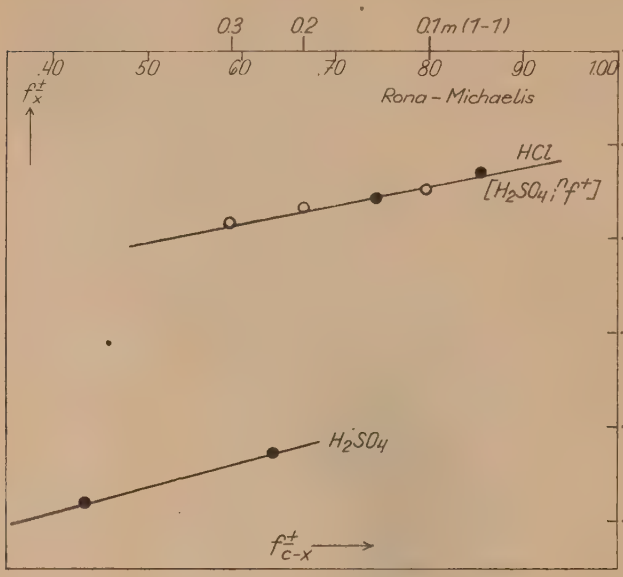


Fig. 2

schwächere Säuren, die bekanntlich besonders gut adsorbiert werden. Die umfangreichsten und für eine Berechnung geeignetsten Messungen über die Adsorption anorganischer Säuren durch Kohle finden wir außer in den älteren Arbeiten von P. Rona und L. Michaelis[8]) besonders in denen von N. Schilow und seinen Schülern[9]). Das in diesen Arbeiten enthaltene Zahlenmaterial genügt jedenfalls, um die im folgenden geschilderten Ergebnisse auf eine sichere und breite Basis zu stellen. Manche sonst interessante Zahlen des Schrifttums eignen sich nicht für die Berechnung, da bei diesen Messungen z. B. die Kohlenmenge m nicht konstant gehalten wurde, der Ausdruck x/m bei variierendem m aber keineswegs eine einfache Funktion von x ist; vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 268 (1927); A. Rabinerson, ibidem **48**, 231 (1929) usw.

Wir betrachten zunächst solche Fälle, in denen die Adsorption über ein größeres Konzentrationsgebiet gemessen wurde, in dem insbesondere das Gebiet der mittleren Konzentrationen — etwa von 0,01 m bis 1 m — nicht fehlt. Auf die Verhältnisse bei extrem kleinen und extrem großen Konzentrationen wird dann später eingegangen werden.

Tab. I und Fig. 2 bringen zur Demonstration einige, allerdings spärliche Daten von P. Rona und L. Michaelis für HCl und H_2SO_4 an „Tierkohle Merck". Die Anfangskonzentrationen variieren zwischen ca. 0,05 und 0,3 m. Natürlich handelt es sich hier um eine noch stark elektrolythaltige Kohle; auch sind nur wenige Konzentrationsstufen gemessen worden. Indessen zeigen schon diese älteren spärlichen Messungen folgende zwei Gesetzmäßigkeiten:

I. Drückt man die Gleichgewichtskonzentration c—x sowie die virtuelle Konzentration der adsorbierten Lösung x in den nach Debye-Hückel berechneten Aktivitätskoeffizienten aus,

Tabelle I. Adsorption von HCl und H_2SO_4 an Tierkohle; P. Rona und L. Michaelis.

HCl

c	c—x	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	$a=k$
0,100 m	0,0383 m	0,0617 m	0,798	0,751	**0,183**
0,200	0,1270	0,0730	0,6635	0,733	**0,193**
0,300	0,2145	0,0855	0,587	0,714	**0,186**

$$-\log f^{\pm} = 0{,}505 \cdot 1\sqrt{m}; \quad \frac{f_x^{\pm} - 0{,}605}{f_{c-x}^{\pm}} = 0{,}186.$$

H_2SO_4

c	c—x	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	$a' = k'$	${}^nf_{c-x}^{+}$	${}^nf_x^{+}$	${}^na = k$
0,0482 m	0,0130 m	0,0352 m	0,634	0,473	(0,273)	0,852	0,768	**0,191**
0,0940	0,0465	0,0475	0,437	0,419	(0,272)	0,746	0,741	**0,182**

$$-\log f^{\pm} = 0{,}505 \cdot 1 \cdot 2\sqrt{3\,m}; \quad \frac{f_x^{\pm} - 0{,}300}{f_{c-x}^{\pm}} = 0{,}273\ *)$$

$$-\log {}^nf^{+} = 0{,}505 \cdot 1\sqrt{1{,}5\,m}; \quad \frac{{}^nf_x^{+} - 0{,}605}{{}^nf_{c-x}^{+}} = 0{,}186.$$

*) Diese für 2 Punkte selbstverständliche Berechnung ist nur der Vollständigkeit halber wiedergegeben

[8]) P. Rona und L. Michaelis, Biochem. Z. **94**, 240 (1919).

[9]) N. Schilow und L. Lepin, Z. physik. Chem. **94**, 25 (1920); M. Dubinin, ibid. **123**, 86 (1926); **128**, 266 (1927); **140**, 81 (1929); L. Lepin und G. Strachowa, ibid. **173**, 129 (1935); **176**, 303 (1936) daselbst weitere Arbeiten der Schilow'schen Schule

so besteht zwischen diesen zwei Größen ($f_{c-x}^{\pm}$ und $f_x^{\pm}$) eine lineare Beziehung. Es gilt

$$\frac{f_x^{\pm} - b}{f_{c-x}^{\pm}} = a;\ f_x^{\pm} = a \cdot f_{xc}^{\pm} + b, \qquad (1)$$

worin a und b zwei Konstanten sind.

II. Die Adsorptions-Kennlinien für ein- und zweibasische Säuren (HCl und H_2SO_4) stehen in einfachem quantitativem Zusammenhange miteinander. Im vorliegenden Falle von Rona-Michaelis, in dem stark aschehaltige Kohle verwendet wurde[10]), gilt folgende einfache Beziehung zwischen den HCl- und H_2SO_4-Kennlinien: Wählt man zur Kennzeichnung der Konzentrationen bei der zweibasischen Säure statt des Gesamt-A.K. $f^{\pm}$ den Einzel-A.K. ${}^{n}f^{+}$, der mit anderen Worten für die Konzentration des H-Ions kennzeichnend ist, und trägt diese Größen gegeneinander auf, so fallen die Kennlinien für ein- und zweibasische Säure aufeinander. Die Konstanten a' und b' der linearen Gleichung für die zweibasische Säure

$${}^{n}f_x^{+} = a' \, {}^{n}f_{c-x}^{+} + b' \qquad (1a)$$

werden identisch mit den Konstanten a und b von Gleichung (1); es wird $a' = a$ und $b' = b$. Man kann also die Adsorption ein- und zweibasischer starker Säuren mit derselben Gleichung rechnerisch ausdrücken, wenn man statt der molaren Konzentrationen die diesen Konzentrationen entsprechenden Einzel-A.K. in der geschilderten Weise einführt.

Zu der graphischen Darstellung in Fig. 2 ist zu bemerken, daß hier wie in allen folgenden Figuren gleicher Art als Abszisse f_{c-x}, als Ordinate f_x erscheint. Bei Betrachtung der Figuren ist zu beachten, daß der Wert des A.K. bekanntlich antibat zur Konzentration variiert. Der Koordinaten-Anfangspunkt (links unten) mit den Werten 0 für f_{c-x} und f_x entspricht also dem Gebiete konzentriertester Lösungen. Umgekehrt entspricht die rechte obere Ecke der Figur dem Gebiete größter Aktivitätskoeffizienten ($\lim f = 0$), also größter Verdünnungen. Die Konzentrationen beider Lösungen sind also am größten links unten, und werden immer kleiner beim Ausbreiten nach der rechten oberen Ecke hin.

In Fig. 2 sind die Werte für H_2SO_4 durch ausgefüllte Ringe gekennzeichnet gegenüber den Hohlringen für HCl. Man erkennt wie die zwei Punkte für H_2SO_4 bei Einführung von ${}^{n}f_x^{+}$ auf die HCl-Gerade zu fallen kommen.

[10]) Bei anderen Kohlepräparaten besteht eine ähnlich einfache, immerhin von obiger etwas verschiedene Beziehung zwischen den Kennlinien 1- und 2-wertiger Säuren; vgl. weiter unten Abschnitt 7.

Tab. I bestätigt rechnerisch sowohl die I. wie die II. Gesetzmäßigkeit. Die Werte für a (natürlich nur bei HCl) sind befriedigend konstant. Insbesondere haben aber auch die Konstantenwerte für ${}^{n}a$, berechnet für H_2SO_4 unter Einführung des Einzel-A.K. dieselbe Größe wie die HCl-Konstanten. Da für 1—1wertige Elektrolyte $f^{\pm} = f^{+} = {}^{n}f^{+}$ ist, gilt also die Gleichung

$${}^{n}f_x^{+} = 0{,}186 \, {}^{n}f_{c-x}^{+} + 0{,}605$$

gleichzeitig für die Adsorption von HCl wie von H_2SO_4. Eine Rückberechnung der x-Werte erübrigt sich angesichts der graphischen Darstellung und der Übereinstimmung der a- und ${}^{n}a$-Werte.

Es ist nun unsere Aufgabe zu zeigen, daß diese aus einem unvollkommenen Material abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten von ziemlich eindrucksvoller Einfachheit allgemeinere Geltung besitzen.

Prüfung der linearen Adsorptions-Kennlinie.

5. Die folgenden Tabellen und Figuren bringen Beispiele aus den umfangreichen Meßreihen von Schilow und Mitarbeitern. Es wird zunächst eine Auswahl von Belegen für die Gültigkeit der I. Gesetzmäßigkeit, also der linearen Beziehung zwischen den zwei A.K. der charakteristischen Adsorptions-Konzentrationen vorgeführt.

Tabelle II. Adsorption von HCl und H_2SO_4 an aktivierter Holzkohle; N. Schilow und L. Lepin.

HCl

c	$c-x$	$x_{beob.}$	$x_{ber.}$	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	$a=k$
0,0123 m	0,00515	0,0071	0,0064	0,920	0,907	**0,145**
0,0249	0,0160	0,0087	0,0077	0,865	0,897	**0,141**
0,0634	0,0526	0,0107	0,0102	0,767	0,887	**0,146**
0,251	0,235	0,0152	0,0168	0,573	0,867	**0,161**
0,505	0,484	0,0215	0,0219	0,449	0,845	**0,156**
1,000	0,971	0,0293	0,0281	0,321	0,820	**0,140**
2,007	1,968	0,0393	(0,0348)	0,199	0,797	(0,106)

$$f_x^{\pm} = 0{,}148 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}775.$$

H_2SO_4

c	$c-x$	$x_{beob.}$	$x_{ber.}$	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	$a=k$
0,0130 m	0,0045	0,00835	0,0080	0,766	0,695	**0,277**
0,02575	0,0147	0,01105	0,0109	0,617	0,658	**0,283**
0,0516	0,03635	0,01525	0,0147	0,468	0,611	**0,274**
0,1011	0,0820	0,01905	0,0193	0,319	0,577	**0,295**
0,2025	0,179	0,0238	0,0240	0,189	0,541	**0,307**
0,5025	0,472	0,0300	0,0294	0,065	0,501	**0,277**
1,003	0,967	0,0362	—	(0,020)	(0,469)	—
2,002	1,953	0,0482	—	(0,0038)	(0,417)	—
4,006	3,990	0,0710	—	($0,0_335$)	(0,345)	—
8,060	7,960	0,0995	—	($0,0_413$)	(0,282)	—

$$f_x^{\pm} = 0{,}280 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}483.$$

Tabelle III. Adsorption von HCl und H_2SO_4; Schilow und Lepin.

HCl			H_2SO_4		
$f_x^{\pm}$ beob.	$f_x^{\pm}$ ber.	Δ	$f_x^{\pm}$ beob.	$f_x^{\pm}$ ber.	Δ
0,908	0,911	— 3	0,695	0,698	— 3
0,897	0,903	— 6	0,658	0,656	— 2
0,887	0,889	— 2	0,611	0,614	— 3
0,867	0,860	+ 7	0,577	0,572	+ 5
0,845	0,842	+ 3	0,541	0,536	+ 5
0,820	0,823	— 3	0,501	0,501	0
0,796	(0,805)	— 9			

Tabelle II und III und Fig. 3 zeigen Versuchsreihen von N. Schilow und L. Lepin (1919). Die verwendete Holzkohle wurde durch konzentrierte HCl entascht, sorgfältig bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion gewaschen und dann durch starkes Glühen aktiviert. Nur bei Behandlung mit Alkali wurde aus der gereinigten Kohle noch Cl'-Ion abgegeben. Bei der Adsorption von HCl und H_2SO_4 in dem Gebiete größerer Konzentrationen spielen diese kleinen in der Kohle verbliebenen HCl-Mengen vermutlich keine wesentliche Rolle.

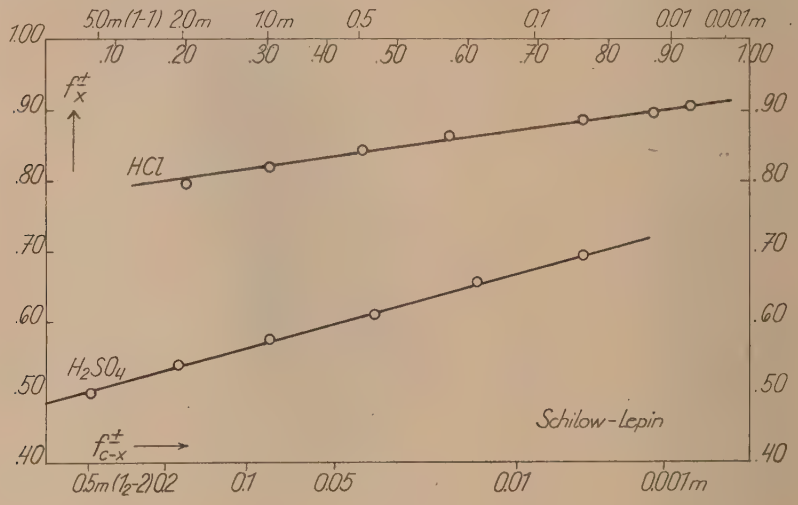


Fig. 3

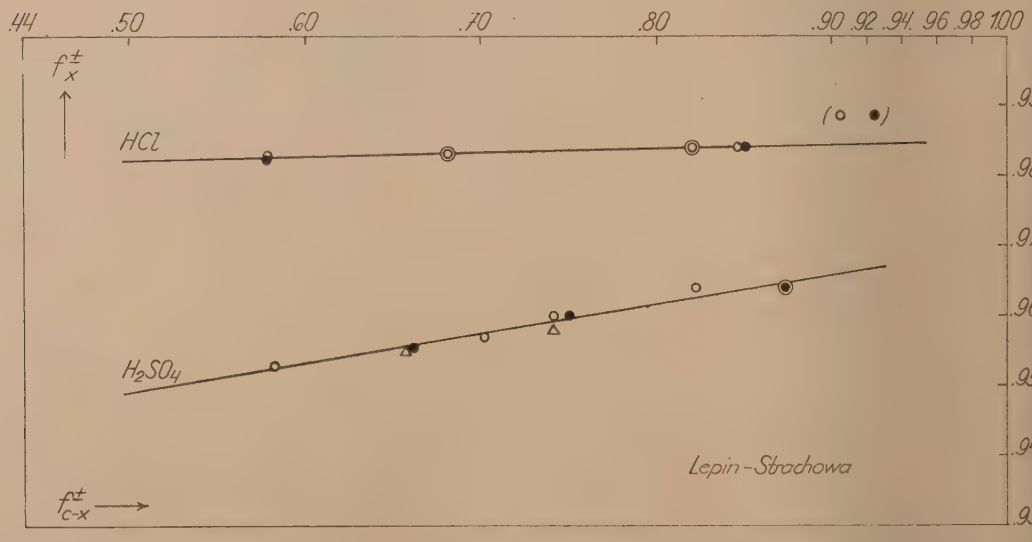


Fig. 4

Fig. 3 zeigt zunächst graphisch, daß auch hier die lineare Beziehung zwischen den A.K. von x und $c—x$ ausgezeichnet gilt. Bemerkenswert ist die Größe des Konzentrationsbereiches, das durch die lineare Gleichung quantitativ dargestellt wird. Um diesen Umfang zu erkennen, sind in Fig. 3 auf der $f_{c-x}^{\pm}$-Achse auch Molaritäten eingetragen worden, oben für die einbasische HCl, unten für die zweibasische H_2SO_4. Man sieht, daß die lineare Kennlinie die Adsorption des HCl in einem Gebiete zwischen 0,005 *m* und ca. 1,5 *m*, also in einem Bereich von 1 zu 300, kennzeichnet. Das ist ein ungewöhnlich großer Geltungsbereich für eine „Adsorptionsisotherme". Für H_2SO_4 gilt die lineare Beziehung etwa über das Gebiet 0,004—0,47 *m*, also in einem Bereich von etwa 1:120. Bei Heranziehung der Ausgangskonzentrationen (c) sind diese beiden Geltungsbereiche noch etwas größer.

Tab. II u. III (S. 133 u. 134) geben die ausführliche numerische Berechnung dieser zwei Versuchsreihen. Man beachte zuerst die Spalte am weitesten rechts, welche die Werte der Konstanten a in der am Fuß der Tabelle stehenden Gleichung enthält. Bis auf den letzten Wert bei ca. 2 *m* HCl ist die Konstanz in beiden Fällen sehr befriedigend. Die Berechnung der a-Konstantenwerte erfolgt auf die Weise, daß man zunächst aus Fig. 3 graphisch den Konstantenwert b ermittelt. Dieser ergibt sich aus dem Schnittpunkt der verlängerten Geraden mit der Ordinatenachse. Aus

$$\frac{f_x^{\pm} - b}{f_{c-x}^{\pm}} = a$$

ergeben sich dann die a-Werte für jede einzelne gemessene Konzentration. Natürlich kann der Wert von a auch einfach graphisch aus der Neigung der A.K.-Geraden entnommen werden. Er ist gleich dem tangens des Neigungswinkels.

Zur Rückberechnung der x-Werte müssen vorher die $f_x^{\pm}$-Werte berechnet werden. Diese ergeben sich aus obiger Gleichung bei Einsetzung eines Mittelwertes für die Konstante a. Schon ein Vergleich dieser berechneten $f_x^{\pm}$-Werte mit den „beobachteten" Werten der gleichen Größe, wie er in Tabelle III gegeben wird, ermöglicht eine numerische Prüfung der Frage, ob die lineare Kennlinie gilt. Man sieht aus Tabelle III die erfreuliche Übereinstimmung; die Differenzen zeigen keinen ausgesprochenen Gang.

6. Tabelle IV und Fig. 4 zeigen weitere Messungen von L. Lepin und G. Strachowa (loc. cit. 1936) mit aschefreier aktivierter Zuckerkohle. Als Besonderheit ist hier zu erwähnen, daß die Autorinnen bei ihren Versuchen sowohl

Tabelle IV. Adsorption von HCl und H_2SO_4 an aschefreier aktivierter Zuckerkohle; L. Lepin und G. Strachowa.

HCl

primäre Adsorption

$c—x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	$a = k_1$	k_2
0,00740 *m*	0,000149 *m*	0,905	0,986	**0,0155**	(0,0088)
0,02052	0,000190	0,847	0,984	**0,0142**	**0,0071**
0,02891	0,000193	0,821	0,984	**0,0146**	**0,0073**
0,10824	0,000225	0,682	0,983	**0,0161**	**0,0074**
0,22098	0,000252	0,579	0,982	**0,0157**	**0,0069**

sekundäre Adsorption

0,00448	0,000155	0,925	0,9856	**0,0151**	(0,0087)
0,01927	0,000182	0,851	0,9844	**0,0141**	**0,0071**
0,02824	0,000199	0,822	0,9839	**0,0146**	**0,0073**
0,1091	0,000221	0,681	0,9829	**0,0162**	**0,0074**
0,2226	0,000252	0,578	0,9815	**0,0164**	**0,0069**

1. $f_x^{\pm} = 0{,}015 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}972$
2. $f_x^{\pm} = 0{,}0072 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}978$

H_2SO_4

primäre Adsorption

0,00179 *m*	0,000093*)	0,843	0,962	**0,0403**
0,00549	0,000103	0,742	0,960	**0,0431**
0,00784	0,000111	0,702	0,957	**0,0413**
0,01793	0,000144	0,583	0,953	**0,0428**
0,06286	0,000171	0,364	0,949	**(0,0574)**

sekundäre Adsorption

0,00112	0,000084	0,874	0,964	**0,0412**
0,00482	0,000105	0,755	0,960	**0,0488**
0,01042	0,000133	0,662	0,955	**0,0408**
0,04639	0,000163	0,421	0,950	**(0,0523)**

tertiäre Adsorption

0,00112	0,000084	0,874	0,964	**0,0412**
0,00549	0,000111	0,742	0,958	**0,0404**
0,01087	0,000131	0,658	0,955	**0,0411**

$$f_x^{\pm} = 0{,}043 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}928$$

*) Im Original steht 53 statt 93, was offenbar ein Druckfehler ist.

Adsorptionen als auch Desorptionen maßen, um die Frage der Reversibilität der Adsorption von Säuren an Zuckerkohle zu prüfen. Das auffällige Resultat ist, daß bei den starken Säuren wie besonders HCl, dann H_2SO_4, die Reversibilität nicht vollständig vorhanden ist, hingegen ausgezeichnet bei schwachen Säuren wie Essigsäure, während bei Ameisensäure die Differenz nur geringfügig ist. Bei HCl und H_2SO_4 fallen also Adsorptions- und Desorptionskurven nicht aufeinander, und zwar verläuft stets die Adsorptionskurve unterhalb der Desorptionskurve. Es gelingt also nicht durch Verdünnung des Systems eine größere adsorbierte Menge auf denselben Betrag herabzudrücken, welcher der ursprünglichen Gleichgewichtskonzentration entspricht.

Bei HCl und H_2SO_4 wird einmal Adsorbiertes fester gehalten, als es vollständiger Reversibilität entspricht. Auf der anderen Seite stellt sich bei einer durch Desorption verarmten Kohle bei einer erneuten sekundären oder tertiären Adsorption — also bei Behandlung wieder mit konzentrierteren Lösungen — das ursprüngliche Gleichgewicht mit bemerkenswerter Genauigkeit wieder ein.

Eine überzeugende Erklärung für das Auftreten dieser Adsorptions-Hysterese gerade bei starken Säuren steht noch aus. Daß die Erscheinung damit zusammenhängt, daß bei der Adsorption von starken Säuren an die Oberflächenoxyde der Kohle stärkere Kräfte in Frage kommen als bei der Adsorption von schwachen Säuren, wie die Autorinnen meinen, ist gewiß möglich. Man hätte in ersteren Fällen mehr Chemoadsorption, in den letzteren mehr Molekularadsorption, d. h. Adsorption mit van der Waals'schen Kräften. Allerdings scheint dem Verfasser noch nicht die Möglichkeit einer Assymmetrie der Adsorptions- und Desorptions-Geschwindigkeit endgültig ausgeschaltet zu sein, und eine weitere kinetische Untersuchung der Erscheinung wäre wohl noch nicht überflüssig.

Wir betrachten zunächst die Adsorptionsmessungen, und getrennt von diesen später die Desorptionsmessungen. Tabelle IV und Fig. 4 geben die wichtigsten Daten in der neuen Darstellung. Die HCl-Adsorption ist zunächst auffällig gering, wie die sehr kleinen x-Werte in Tabelle IV zeigen. Selbst bei 0,22 m vorgelegter HCl-Lösung wird nur 0,25 Millimol adsorbiert. Auch die Zunahme der virtuellen Konzentration der adsorbierten Lösung mit steigender vorgelegter Konzentration ist trotz des sehr erheblichen Konzentrationsbereiches von 0,007 m bis 0,22 m nicht groß. Indessen stimmen die Zahlen für primäre und sekundäre Adsorption gut überein. Die Prüfung der neuen A.K.-Kennlinie ergibt zunächst graphisch (Fig. 4), daß die Linearität wiederum weitgehend zutrifft mit Ausnahme der Zahlen für die allergrößte Verdünnung[11]). Zu beachten ist in der Figur, daß der Maßstab der f_x-Achse doppelt so groß ist wie derjenige der f_{c-x}-Achse. Die rechnerische Prüfung in Tabelle IV ist einmal ausgeführt worden mit Einschluß der ersten herausfallenden Werte (k_1), sodann mit Weglassen derselben (k_2). Namentlich im zweiten Fall ist die Konstanz sehr gut.

[11]) Siehe hierzu Abschnitt 10, in dem das Verhalten bei extremen Konzentrationen besprochen wird.

Stärker sind die Adsorptionseffekte bei H_2SO_4. Hier variiert auch das untersuchte Konzentrationsgebiet zwischen 0,001 und 0,063 m, also im Bereich 1:60. Die Zahlen für primäre, sekundäre und tertiäre Adsorption stimmen wieder gut überein. Auch die Prüfung der Linearität fällt durchaus positiv auf. Die Gerade läßt sich trotz gewisser Streuung der Punkte ungezwungen legen; nur die Punkte, welche den größten Konzentrationen (0,046 und 0,063 m) entsprechen, fallen etwas heraus. Das gleiche Resultat gibt die numerische Berechnung. Bis auf die zwei extremen Werte ist die Konstanz der a-Werte ausgezeichnet.

In Tabelle V und VI sowie in Fig. 5 sind einige der umfangreichen Desorptionsversuche von Lepin und Strachowa ausgewertet. Ein Blick auf die Figur zeigt, daß zwar im Gebiet

Tabelle V. Desorption von HCl bei aschefreier Zuckerkohle; Lepin und Strachowa.

HCl

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	k_1	k_2
0,000195 m	0,000124	0,984	0,9871	0,0152	—
0,00026	0,000137	0,981	0,9865	0,0148	—
0,00033	0,000144	0,979	0,9862	0,0147	—
0,00039	0,000153	0,977	0,9857	0,0140	—
0,00052	0,000162	0,974	0,9853	0,0137	—
0,00072	0,000173	0,969	0,9848	0,0132	—
0,00112	0,000184	0,962	0,9844	0,0129	—
0,00190	0,000195	0,951	0,9839	0,0125	**(0,0067)**
0,00359	0,000202	0,933	0,9836	0,0124	**(0,0065)**
0,00695	0,000211	0,908	0,9832	**0,0123**	**(0,0063)**
0,01389	0,000214	0,872	0,9831	0,0127	**(0,0064)**
0,02756	0,000225	0,824	0,9827	0,0130	**(0,0063)**
0,05490	0,000240	0,761	0,9821	0,0133	**(0,0060)**
0,1100	0,000249	0,680	0,9818	0,0144	**(0,0063)**

1. $f_x^{\pm} = 0{,}014 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}972$
2. $f_x^{\pm} = 0{,}0063 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}9775$

Tabelle VI.
Desorption von H_2SO_4 bei aschefreier Zuckerkohle; Lepin und Strachowa.

H_2SO_4

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$
0,0001 m	0,000069 m	0,961	0,9671
0,00013	0,000072	0,955	0,9665
0,00015	0,000076	0,952	0,9649
0,00019	0,000080	0,946	0,9646
0,00033	0,000082	0,929	0,9643
0,00052	0,000087	0,912	0,9632
0,00070	0,000096	0,895	0,9614
0,00134	0,000102	0,863	0,9601
0,00235	0,000109	0,823	0,9587
0,00426	0,000124	0,765	0,9561
0,00807	0,000140	0,697	0,9535
0,01580	0,000153	0,603	0,9515
0,03137	0,000166	0,479	0,9495

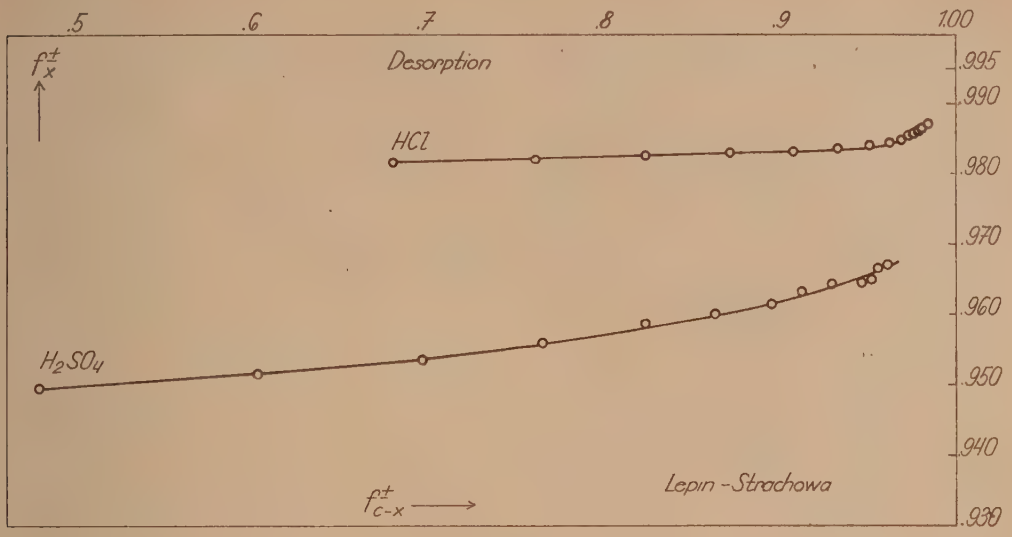


Fig. 5

größerer Konzentrationen die lineare A.K.-Beziehung besteht — besonders bei HCl —, daß aber bei größeren Verdünnungen die Gerade unzweifelhaft sich zur rechten oberen Ecke ($f^{\pm} \to 0$) krümmt. Diese Krümmung beruht nicht auf Versuchsfehlern, wie wir später sehen werden. Nur erfolgt sie bei den Desorptionsversuchen unvergleichlich stärker und früher als bei den Adsorptionsversuchen, ein weiterer Hinweis darauf, daß sich die Desorptionsversuche in der Form, wie sie von Lepin-Strachowa angestellt wurden, in irgendeiner wesentlichen Beziehung von normalen Adsorptionsversuchen mit den gleichen Säuren unterscheiden.

Auch die rechnerische Prüfung ergibt, falls sie sich auf das ganze, allerdings ungewöhnlich große Konzentrationsgebiet bezieht, einen systematischen, wenn auch absolut nicht sehr großen Gang der Konstantenwerte. Die Zahlenreihe zeigt ein Minimum. Berücksichtigt man nur das Gebiet größerer Konzentrationen, z. B. von 0,003 bis 0,110 *m*, so kann man an diesem Kurvenast durchaus Linearität feststellen, wie die Reihe der k_2-Werte zeigt (Tabelle V).

Tabelle VII und VIII sowie Fig. 6 und 7 enthalten einige Adsorptionsversuche mit HCl und H_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen. Die Figuren zeigen zwar eine gewisse Streuung der Punkte, doch lassen sich ungezwungen Gerade hindurch legen. Höchstens die Punkte für die größte Konzentration bei HCl liegen etwas zu tief. Zu beachten ist das große Konzentrationsintervall, das hier dargestellt wird. Es bewegt sich bei HCl zwischen 0,004 und 0,1 *m*, und bei H_2SO_4 zwischen 0,008 und 0,22 *m*.

Ferner ist bemerkenswert, daß die Adsorption bei HCl und H_2SO_4 zunimmt mit steigender Temperatur, im Gegensatz zu dem bekanntlich negativen Temperaturkoeffizienten bei den Schulbeispielen der Adsorption, z. B. derjenigen der Essigsäure.

Tabelle VII. Einfluß der Temperatur auf die Adsorption von HCl an aschefreier Zuckerkohle; Lepin und Strachowa.

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$
t = 0,2°			
0,00835	0,000143	0,899	0,9862
0,01583	0,000157	0,864	0,9855
0,03091	0,000189	0,815	0,9842
0,09329	0,000239	0,702	0,9822
0,2126	0,000326	0,585	0,9792
t = 20,3°			
0,00804	0,000151	0,901	0,9858
0,01608	0,000173	0,863	0,9848
0,03893	0,000195	0,795	0,9839
0,09407	0,000246	0,700	0,9819
0,1941	0,000326	0,600	0,9792
t = 65,4°			
0,00840	0,000173	0,899	0,9848
0,01652	0,000191	0,861	0,9841
0,03139	0,000203	0,814	0,9836
0,09819	0,000261	0,695	0,9814
0,2199	0,000349	0,579	0,9785

Tabelle VIII. Einfluß der Temperatur auf die Adsorption von H_2SO_4 an aschefreier Zuckerkohle; Lepin und Strachowa.

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	${}^n f_{c-x}{}^+$	${}^n f_x{}^+$
t = 18°					
0,00387	0,000087	0,787	0,963	0,919	0,9814
0,00842	0,000105	0,689	0,960	0,878	0,9796
0,01484	0,000115	0,612	0,958	0,841	0,9786
0,04705	0,000129	0,418	0,956	0,735	0,9780
0,1033	0,000149	0,274	0,952	0,632	0,9757
t = 85°					
0,00434	0,000112	0,767	0,958		
0,00904	0,000134	0,682	0,955		
0,01660	0,000153	0,596	0,952		
0,04920	0,000165	0,409	0,950		
0,1145	0,000184	0,252	0,947		

6. Bekanntlich ist die physikalische Aktivitätstheorie in erster Linie für starke Elektrolyte aufgestellt worden und hat hier besonders große Erfolge aufzuweisen. Es erhebt sich die Frage, ob diese Tatsache sich auch bei der Anwendung der A.K.-Theorie auf die Adsorptionserscheinungen wiederfindet. Es würde das Vertrauen zu der Angemessenheit des Heranziehens des A.K. auch auf diesem Gebiet erheblich stärken, wenn gezeigt werden kann, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere die Geltung der einfachen linearen A.K.-Kennlinie, ebenfalls am strengsten für starke Elektrolyte zutreffen, systematische Abweichungen dagegen zeigen, falls man unter sonst gleichen Verhältnissen zu schwachen Elek-

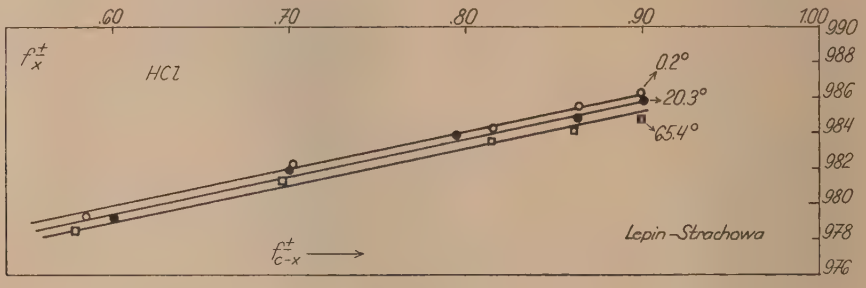


Fig. 6

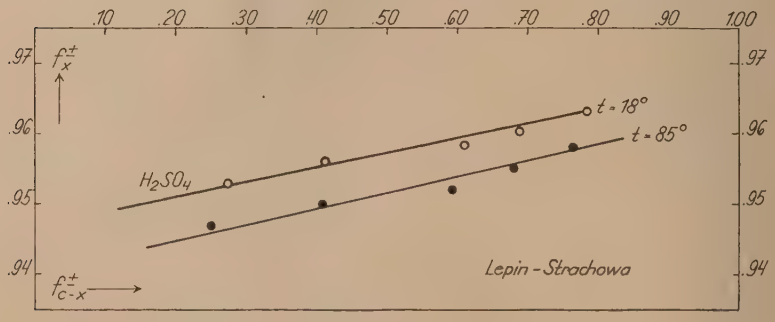


Fig. 7

trolyten übergeht. Dies ist nun in der Tat der Fall, wie folgende Beispiele zeigen.

In Tab. IX u. X sowie in Fig. 8 u. 9 auf S.140 sind Adsorptionsversuche mit Ameisensäure und Essigsäure von verschiedenen Autoren (darunter auch eigene Versuche) zusammengestellt und berechnet worden.

Die Ameisensäure verhält sich auch hier wie eine starke Mineralsäure, wie Tabelle IX und Fig. 8 zeigen. Sie gehorcht nicht nur ausgezeichnet der linearen A.K.-Beziehung, sondern die Werte der Konstanten a stimmen so ausgezeichnet untereinander über das ganze gemessene Konzentrationsgebiet hinweg überein, daß diese Zahlenreihe eine der besten Bestätigungen der neuen Gesetzmäßigkeit darstellt, die der Verfasser bisher überhaupt gefunden hat. Ganz anders verhält sich die Essigsäure. Fig. 8 zeigt deutlich die ganz systematische Krümmung der f_{c-x}, f_x-Funktion bei Essigsäure, obgleich mit demselben Kohlematerial und mit der gleichen Methodik gearbeitet wurde. Höchstens bei größeren Konzentrationen findet man ein annähernd lineares Stück. Tabelle X und Fig. 9 geben aus

Tabelle IX. Adsorption von Ameisensäure und Essigsäure an aschefreier Zuckerkohle; Lepin und Strachowa.

Ameisensäure

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	k
0,00963	0,000400	0,892	0,976	**0,0605**
0,02146	0,000605	0,843	0,972	**0,0593**
0,03205	0,000635	0,812	0,971	**0,0604**
0,04980	0,000772	0,771	0,968	**0,0611**
0,09347	0,000978	0,703	0,964	**0,0596**
0,17593	0,001260	0,614	0,960	**0,0619**
			Mittel:	0,0605

$$f_x^{\pm} = 0{,}0605 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}922$$

Essigsäure (Adsorption + Desorption)

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$
0,00702	0,000673	0,907	0,970
0,01938	0,001098	0,851	0,962
0,02146	0,001153	0,843	0,961
0,03512	0,001415	0,804	0,957
0,04045	0,001435	0,774	0,955
0,06569	0,001818	0,742	0,952
0,12780	0,002165	0,660	0,947

der großen Anzahl von Versuchsdaten, die gerade über diesen Fall im Schrifttum zu finden sind, einige Reihen wieder, von denen die letzte (von D. Schmidt-Walter) sich bis auf 12,6 molare Essigsäure erstreckt. Bekanntlich beobachtet man bei so hohen Konzentrationen (siehe die Spalte x in Tabelle X) ein scheinbares Adsorptionsmaximum, aber nicht im Sinn einer (scheinbaren) Sättigung, sondern gefolgt von einem Abfall der Kurve, die z. B. bei Benzol oder Toluol als Lösungsmittel sogar in einen „negativen" Ast übergehen kann. Man sieht nun aus der Kurvenschar in Fig. 9 eine Zunahme der Kurvenkrümmung mit der Zunahme der absoluten Adsorption. Je tiefer die Kurve liegt, je kleiner die f_x-Werte, je größer also die (virtuellen) Konzentrationen der Adsorptionsschicht sind, um so ausgesprochener ist die Krümmung. Nur bei der höchstliegenden Versuchsreihe mit der geringsten absoluten Adsorption ist die Linearität vorhanden, sogar in sehr gutem Maße, wie die gute Konstanz der k-Werte in Tabelle X zeigt. In dieser Versuchsreihe wurde nur 1 g ungereinigter Kohle auf 50 ccm Lösung benutzt. Schon beim Arbeiten mit 3 g Kohle auf 50 ccm Lösung ergibt sich eine deutliche Krümmung, wie auch der unmißverständliche Gang der k-Werte in diesem Falle zeigt. Es scheint also, daß man zwar unter Umständen auch bei schwächeren Säuren eine Gültigkeit der neuen Beziehung, indessen nur bei

Tabelle X. Adsorption von Essigsäure durch elektrolythaltige Blutkohle; Wo. Ostwald, Kleines Praktikum, 8. Aufl., S. 114.

c	$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	k
1 g Kohle, 50 ccm Lösung					
0,012 mol.	0,0073	0,0047	0,911	0,924	**0,268**
0,026	0,0189	0,0071	0,854	0,908	**0,270**
0,052	0,0423	0,0100	0,789	0,891	**0,271**
0,105	0,0905	0,0147	0,707	0,870	**0,267**
0,221	0,198	0,0226	0,599	0,841	**0,267**
0,445	0,412	0,0331	0,478	0,811	**0,270**

$$f_x^{\pm} = 0{,}268 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}68$$

3 g Kohle, 50 ccm Lösung					
0,012	0,0036	0,0086	0,933	0,899	0,279
0,024	0,0108	0,0136	0,887	0,874	0,281
0,049	0,0270	0,0224	0,828	0,842	0,277
0,100	0,0668	0,0336	0,743	0,810	0,284
0,199	0,152	0,0470	0,638	0,779	0,297
0,386	0,327	0,0592	0,519	0,756	0,329

Adsorption von Essigsäure durch aktivierte entaschte Holzkohle; N. Schilow und L. Lepin.

c	$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$
0,0253 mol.	0,0039	0,0207	0,931	0,847
0,129	0,0530	0,0765	0,767	0,728
0,496	0,355	0,141	0,503	0,649
0,985	0,817	0,169	0,353	0,622
2,00	1,80	0,192	0,213	0,604
4,01	3,79	0,214	0,106	0,588

Adsorption von Essigsäure durch entaschte Tierkohle; D. Schmidt-Walter, Kolloid-Z. **14**, 242 (1914).

0,0271 mol.	0,0010	0,0265	0,964	0,829
0,0551	0,0055	0,0502	0,918	0,773
0,120	0,0217	0,0983	0,844	0,697
0,239	0,0730	0,166	0,733	0,626
0,439	0,210	0,229	0,590	0,576
1,005	0,656	0,349	0,394	0,507
1,84	1,42	0,418	0,254	0,475
2,79	2,33	0,462	0,169	0,457
4,41	3,97	0,444	0,101	0,464
6,29	5,87	0,421	0,061	0,474
9,83	9,53	0,300	0,029	0,532
12,6	12,3	0,251	0,018	0,562

geringer Betätigung der Adsorptionskräfte (geringe Mengen Adsorbens gegenüber viel Lösung) erwarten kann. Eine systematische Untersuchung dieser Frage, namentlich auch mit einem Vergleich von aschehaltiger und aschefreier Kohle, wäre interessant. Dem scheinbaren Adsorptionsmaximum in der Versuchsreihe von Schmidt-Walter entspricht bei der Darstellung in A.K. ein an gleicher Stelle gelegenes Minimum der Kurve. Bei noch weiterer Erhöhung der Kon-

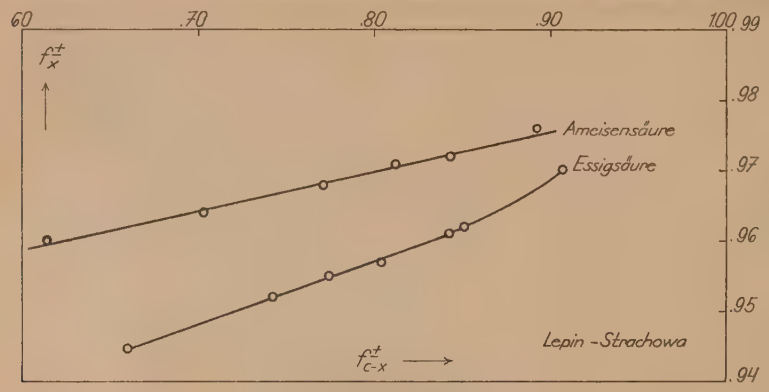


Fig. 8

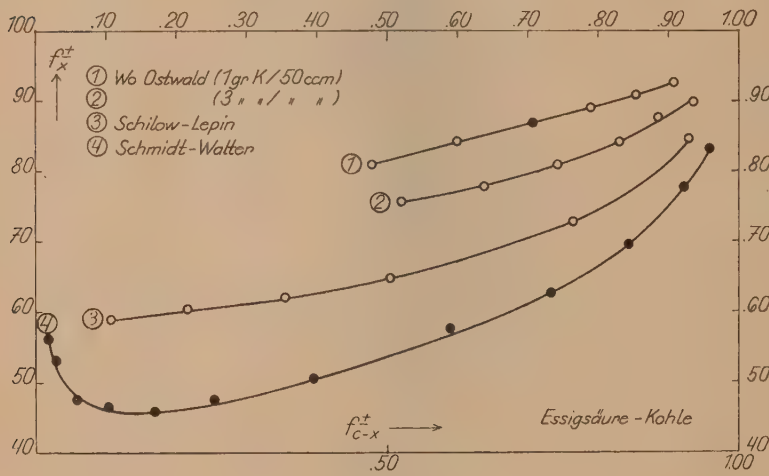


Fig. 9

zentration der Essigsäure müßte der aufsteigende linke Ast assymptotisch und der f_x-Achse anliegend nach oben verlaufen.

Zusammenfassend zeigen diese Versuche, daß in der Tat die neue A.K.-Adsorptionsgleichung zunächst nur für starke Säuren gültig ist, wie dies den Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der A.K.-Theorie entspricht, und daß bei schwachen Säuren nur unter besonderen Bedingungen eine Annäherung an das Verhalten der starken Säuren auftritt.

Prüfung der Wertigkeitsbeziehung.

7. In Abschnitt 4 wurde bei Besprechung der älteren Versuche von Rona-Michaelis gezeigt, daß die neue Betrachtungsweise anscheinend auch eine quantitative Verknüpfung zwischen den Adsorptionskurven ein- und mehrwertiger Säuren gestattet. Bei Kennzeichnung der Konzentrationen nicht durch die Gesamt-A.K., sondern durch die Einzel-A.K. fielen die HCl- und H_2SO_4-Geraden aufeinander.

Die Frage zwischen Adsorbierbarkeit und Wertigkeit ist bekanntlich vor Jahren viel diskutiert worden, besonders im Zusammenhange mit der Freundlichschen Adsorptionstheorie der Koagulation. Nun ist der Verfasser selbst derjenige gewesen, der sich schon damals (1919) gegen die Überschätzung der Rolle der Wertigkeit bei der Adsorption ausführlich ausgesprochen hat[12]), unter eingehender Diskussion des damals vorliegenden Materials. Die Hauptbedenken gegen eine allzu vereinfachende Theorie des Wertigkeitseinflusses bei der Adsorption von Elektrolyten sind folgende: Es ist einerseits die Ionenspreizung innerhalb einer Wertigkeitsklasse, anderseits die Wirksamkeit des zweiten Ions von entgegengesetztem Vorzeichen auch bei der Adsorption stets zu berücksichtigen, was in der Mehrzahl der früheren Theorien nicht oder nur ungenügend geschah. Gerade so wie im Falle der Elektrolytkoagulation kann der Einfluß der Wertigkeit bei der Adsorption nur dann genauer erfaßt werden, wenn zunächst Maßzahlen gefunden werden, welche beide Ionen eines Elektrolyten berücksichtigen. Solche Maßzahlen sind z. B. die Ionenstärke, insbesondere aber die A.K., und der Verfasser möchte schon in dieser Tatsache allein einen schwerwiegenden Grund für die Zweckmäßigkeit oder sogar Notwendigkeit erblicken, bei allen Untersuchungen über Elektrolytwirkungen im Gebiete der Kolloid- und Grenzschichtforschung die A.K., zum mindesten aber die Ionenstärke statt der Molarität bei der Analyse der Erscheinungen heranzuziehen. Ge-

[12]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **26**, 28, 69 (1920).

rade so wie im Falle der Koagulation kann aber auch bei der Adsorption die Ionenspreizung innerhalb einer Wertigkeitsklasse sehr deutlich sein[13]), es können die Adsorbierbarkeiten einer Wertigkeitsklasse stetig übergehen in die Adsorbierbarkeiten der nächsten Wertigkeitsklasse oder sie sogar überschneiden[14]). Wenn man also den Einfluß der Wertigkeit trotz dieser Ionenspreizung quantitativ erfassen will, so muß man sich zunächst auf normale, nicht disparate oder anomal schwere und große Ionen beschränken, und dann Mittelwerte miteinander vergleichen. Zum mindesten ist dies Verfahren notwendig, wenn man zunächst die grundsätzlichen Beziehungen zwischen Wertigkeit und Adsorbierbarkeit herausarbeiten will. Für die quantitative Berücksichtigung der Ionenspreizung steht dann der Weg offen, unter Einführung z. B. einer Radiusfunktion weitere umfassendere Gleichungen zu entwickeln, die den Einfluß der Ionenspreizung einschließen, wie dies z. B. im Falle der Elektrolytkoagulation schon mit einigem Erfolge begonnen wurde[15]).

Für eine derartige Prüfung der Beziehungen zwischen Wertigkeit und Adsorption genügt das im Schrifttum vorliegende Material noch nicht, wenigstens nicht im Falle starker Säuren. Zudem ist dieses Material unter sich widersprechend. Beschränkt man sich nur auf den Vergleich zwischen HCl und H_2SO_4, so findet man selbst dann noch Widersprüche, wenn die Versuche von denselben Autoren und mit derselben Art Kohle ausgeführt wurden. Ebenso wie im Falle der Koagulation ist die hier vorgeschlagene neue Berechnungsart eine neuartige ziemlich strenge Prüfung der Adsorptionsdaten namentlich in bezug auf die absoluten in Frage kommenden Konzentrationen. Relative Konzentrationen, ausgedrückt z. B. in ccm Titrationslauge bei willkürlich festgelegtem Volum usw. genügen nicht; desgleichen kommt es jetzt sehr darauf an, ob äquivalente, normale oder molare Konzentrationen von den Autoren wissentlich oder unwissentlich verwandt wurden. Eine neue experimentelle, aber systematische Untersuchung der Frage erscheint nötig, bevor über den Einfluß der Wertigkeit bei der Adsorption von starken Säuren etwas Endgültiges gesagt werden kann.

Wenn trotz dieser Sachlage einige ausgewählte Fälle (nur noch 3 Versuchsreihen) aus dem sehr großen Zahlenmaterial des Verfassers hier mitgeteilt werden, so geschieht das, um einerseits zu zeigen, daß tatsächlich trotz der erwähnten Schwierigkeiten die Heranziehung des A.K. auch beim Studium des Wertigkeitseinflusses eine auffällige Vereinfachung gestattet, und anderseits, um für die künftige Untersuchung von vornherein die Unstimmigkeiten hervorzuheben, um die es sich hier handelt. Wir beschränken uns auf das Säurepaar HCl und H_2SO_4.

Im allgemeinen kann man durch Einführung von A.K. alle dem Verfasser bisher vorgelegenen HCl- und H_2SO_4-Kohlekurven mit guter Annäherung auf eine gemeinsame Gerade bringen, vorausgesetzt, daß es sich um mittlere, nicht um extreme Konzentrationen handelt. Nur ist das Resultat dieser Prüfung bisher insofern unbefriedigend, als sich herausgestellt hat, daß es anscheinend zwei verschiedene f_{c-x}-, f_x-Funktionen gibt, welche die HCl- und H_2SO_4-Geraden miteinander zur Deckung bringen. Es sind dies die Funktionen:

1. **HCl:** f_{c-x}, f_x; **H_2SO_4:** ${}^n f_{c-x}{}^+$, ${}^n f_x{}^+$.
2. **HCl:** $f_{c\ x}$, f_x: **H_2SO_4:** $f_{c\ x}{}^{\pm}$, ${}^n f_x{}^{\mp}$.

Während im ersten Falle bei H_2SO_4 für beide Konzentrationen der auf ein Kation bezogene Einzel-A.K. gewählt werden muß, um Deckung mit der HCl-Geraden zu erbringen, gelingt dies im zweiten Falle nur dann, wenn der Einzel-A.K. der adsorbierten Lösung x mit dem Gesamt-A.K. der Gleichgewichtskonzentration in Beziehung gesetzt wird. Ein überzeugender Grund für diese Diskrepanz ist vorläufig nicht zu erkennen, und Verwechselungen in den Konzentrationsangaben der Autoren (äquivalent, normal, molar) möchte der Verfasser nicht annehmen. Von den besten hier in Frage kommenden Versuchsreihen gehorchen zwei der Beziehung (1) und zwei der Beziehung (2). Es sei zunächst ein Beispiel für den zweiten Fall wiedergegeben.

8. In Tabelle XI und XII sowie in Fig. 10 finden sich die schon früher benutzten Messungen von Schilow und Lepin im Hinblick auf die Wertigkeitsregel neu berechnet und dargestellt. Tabelle XI enthält neben den Gesamt-A.K. ($f^{\pm}$) auch die Einzel-A.K. (${}^n f^+$), und zwar sowohl für c—x als auch für x. Trägt man die Werte dieser Einzel-A.K. graphisch auf, wie dies in Fig. 10, Kurve II geschehen ist, so erhält man zunächst wieder eine Gerade, allerdings wegen der rechnerischen Zusammenziehung mit stärkerer Streuung, anderseits aber über ein noch wesentlich größeres Konzentrationsgebiet. Die Gültigkeit der früheren Beziehung $f_{c-x}{}^{\pm}$, $f_x{}^{\pm}$ erstreckte sich

[13]) Vgl. z. B. die Arbeiten schon von P. Rona und L. Michaelis (loc. cit.), von S. Odén und Mitarbeitern, J. physic. chem. **25**, 311, 385 (1921); von M. Dubinin, Z. physik. Chem. **123**, 86 (1926) u. a.
[14]) Vgl. Wo. Ostwald, loc. cit. 1920.
[15]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **85**, 33 (1938).

Tabelle XI. Prüfung der Wertigkeitsregel für die Adsorption von H_2SO_4; Schilow und Lepin.

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	${}^nf_{c-x}{}^+$	${}^nf_x{}^+$	K_1	K_2	K_3
0,0045 *m*	0,00835	0,766	0,695	0,910	0,879	**0,277**	**0,21**	**0,136**
0,0147	0,01105	0,617	0,658	0,843	0,862	**0,283**	**0,19**	**0,141**
0,0364	0,01525	0,468	0,611	0,764	0,840	**0,274**	**0,18**	**0,139**
0,0820	0,01905	0,319	0,577	0,665	0,823	**0,295**	**0,18**	**0,120**
0,179	0,0238	0,189	0,541	0,435	0,805	**0,307**	**0,23**	**0,159**
0,472	0,0300	0,065	0,501	0,380	0,784	**0,277**	**0,21**	**0,138**
0,967	0,0362	0,020	0,469	0,266	0,765	—	**0,23**	
1,953	0,0482	0,0038	0,417	0,139	0,734	—	**0,21**	
3,990	0,0710	$0,0_335$	0,345	0,060	0,687	—	—	
7,960	0,0995	$0,0_413$	0,282	0,019	0,641	—	—	

H_2SO_4 1. $f_x^{\pm} = 0{,}280 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}483$; $K_1 = 0{,}280$
2. ${}^nf_x{}^+ = 0{,}203 \cdot {}^nf_{c-x}{}^+ + 0{,}705$; $K_2 = 0{,}203$
3. ${}^nf_x{}^+ = 0{,}140 \cdot f_{c-x}^{\pm} + \mathbf{0{,}775}$; $K_3 = \mathbf{0{,}140}$

HCl 4. $f_x = 0{,}148 \cdot f_{c-x} + \mathbf{0{,}775}$; $K_{HCl} = \mathbf{0{,}148}$

Tabelle XII. Gemeinsame Berechnung der Adsorption von HCl und H_2SO_4 an gereinigter Holzkohle; Schilow und Lepin.

${}^nf_x{}^+ = 0{,}144 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}775$.

k (a)	f_x beob.	f_x ber.	x in Mol/Liter beob.	ber.
HCl				
0,145	0,907	0,908	0,0071	0,0069
0,141	0,897	0,900	0,0087	0,0082
0,146	0,887	0,890	0,0107	0,0100
0,161	0,867	0,858	0,0152	0,0173
0,156	0,845	0,840	0,0215	0,0225
0,140	0,820	0,821	0,0293	0,0288
(0,106)	0,796	0,804	0,0393	(0,0352)
H_2SO_4	${}^nf^+$ beob.	${}^nf^+$ ber.		
0,136	0,879	0,885	0,0084	0,0074
0,141	0,862	0,864	0,0111	0,0106
0,139	0,840	0,832	0,0153	0,0167
0,120	0,823	0,821	0,0191	0,0192
0,159	0,805	0,802	0,0238	0,0240
0,138	0,784	0,784	0,0300	0,0300

bis zu einer Gleichgewichts-Konzentration von 0,5 *m*. Bei Verwendung des Einzel-A.K. läßt sich die H_2SO_4-Adsorption sogar bis zu ca. 2 *m*(!) Gleichgewichtskonzentration linear darstellen, wie dies die Konstantenwerte K_2 in Tabelle XI auch rechnerisch zeigen. Trotz starker Streuung ist bei Betrachtung der ganzen Konstantenreihe kein deutlicher Gang festzustellen. Auch die Betrachtung von Kurve II in Fig. 10 (S. 143) lehrt das gleiche.

Desgleichen nähert sich diese ${}^nf_{c-x}{}^+$, ${}^nf_x{}^+$-Gerade zwar der HCl-Geraden, fällt aber keineswegs mit ihr zusammen, wie im Falle Rona-Michaelis. Wohl aber erhält man wieder ausgezeichnete Deckung beider Kurven, wenn man die Funktion $f_{c-x}^{\pm}$, ${}^nf_x{}^+$ graphisch aufträgt (Kurve III), wenn man also den Einzel-A.K. der virtuellen Konzentration der adsorbierten Lösung in Beziehung setzt zum Gesamt-A.K. der Gleichgewichtslösung. Auch diese Funktion gibt zunächst wieder an und für sich eine ausgezeichnete Gerade, wie die Berechnung der Konstantenwerte (K_3) in Tabelle XI auch rechnerisch dartut. In Fig. 10 sind dabei die Werte für HCl durch gefüllte Kreise gekennzeichnet, die Werte für H_2SO_4 durch Kreuze. Beiderlei Punkte liegen ausgezeichnet auf der durchzogenen Geraden. Die Figur zeigt, daß man offenbar wieder beide Versuchsreihen mit einer einzigen Gleichung rechnerisch ausdrücken kann.

Das Resultat einer solchen gemeinsamen Berechnung findet man in Tabelle XII. Für 1—1-wertige Elektrolyte ist bekanntlich $f^{\pm} = f^+ = f^-$; eine Sonderkennzeichnung des A.K. für HCl ist also überflüssig. Für H_2SO_4 sind, wie erwähnt, die Einzel-A.K. von ${}^nf_x{}^+$ zur Berechnung herangezogen worden. Zunächst zeigt die erste Spalte in Tabelle XII, daß die *a*-Konstantenwerte für HCl und H_2SO_4 in der Tat von gleicher Größenordnung sind, wenn man für die *b*-Konstante den gleichen Wert von 0,775 für beide Versuchsreihen beibehält. Als mittlerer Wert für die Konstante *a* wurde 0,144 (gegenüber 0,148 und 0,140 für die Einzelreihen) gewählt. Die Tabelle XII bringt dann zunächst die Rückberechnung der beiden f_x-Werte (für HCl und H_2SO_4) mit den gleichen Konstanten. Die nächsten Spalten zeigen die Berechnung der *x*-Werte für beide Säuren mit dieser einen Gleichung. Obgleich die Streuung bei der gemeinsamen Berechnung etwas größer ist als bei der Einzelrechnung, besteht kein Zwei-

fel darüber, daß sich beide Versuchsreihen mit derselben Gleichung und denselben Konstanten gut berechnen lassen.

Rechnet man noch genauer, indem man zunächst für die ${}^{n}f_{x}^{+}$, $f_{c-x}^{\pm}$-Funktion des H_2SO_4 eine individuelle lineare Gleichung aufstellt, so findet man für diese ${}^{n}f_{x}^{+} = 0{,}138 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}762$, gegenüber der für die gemeinsame Berechnung gewählten Gleichung ${}^{n}f_{x}^{+} = 0{,}144 \cdot f_{c-x}^{\pm} + 0{,}775$.

Derartige Gleichungen mit individuellen Konstantenwerten stellen offenbar die Ausgangsdaten dar für die künftige Erfassung insbesondere der Ionenspreizung bei der Adsorption.

Ein weiteres Beispiel wiederum für die Gültigkeit der ersten A.K.-Funktion, wie sie auch für die Versuche von Rona-Michaelis gültig war, liefern die ebenfalls schon behandelten Zahlen von Lepin und Strachowa, loc. cit. 1936. Wir finden die Hauptdaten in Tab. XIII u. Fig. 11. Die

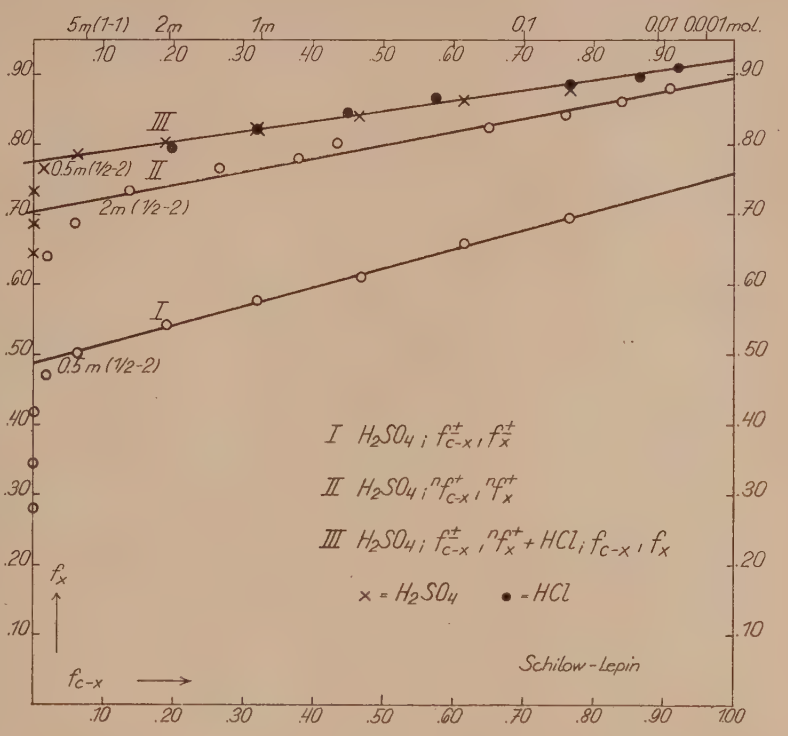


Fig. 10

Tabelle XIII. Zur gemeinsamen Berechnung der HCl- und H_2SO_4-Adsorption an aktivierter Zuckerkohle; Lepin und Strachowa 1936.

HCl: vergleiche Tabelle IV.

H_2SO_4

$c-x$	x	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	${}^{n}f_{c-x}^{+}$	${}^{n}f_{x}^{+}$
0,00112	0,000084	0,874	0,964	0,954	0,987
0,00112	0,000084	0,874	0,964	0,954	0,987
0,00179	0,000093	0,843	0,962	0,941	0,987
0,00482	0,000105	0,755	0,960	0,908	0,986
0,00549	0,000103	0,742	0,960	0,900	0,986
0,00549	0,000111	0,742	0,958	0,900	0,985
0,00784	0,000111	0,702	0,958	0,881	0,985
0,01042	0,000133	0,662	0,955	0,865	0,985
0,01087	0,000131	0,658	0,955	0,851	0,985
0,01793	0,000144	0,583	0,953	0,826	0,983
0,04639	0,000163	0,421	0,950	0,736	0,982
0,06286	0,000171	0,364	0,949	0,699	0,981

Primäre, sekundäre und tertiäre Adsorptionsdaten wurden zusammengefaßt.

Fig. (S.144) zeigt, wie bei Anwendung der Funktion ${}^{n}f_{c-x}^{+}$, ${}^{n}f_{x}^{+}$ die zwei A.K.-Geraden zur Deckung kommen. Eine Berechnung mit Hilfe gemeinsamer Konstanten lohnt sich im vorliegenden Falle nicht wegen der Geringfügigkeit der absoluten Adsorption und wegen der entsprechenden Ungenauigkeit und Streuung.

Fig. 12 (S.144) gibt schließlich noch einen vierten Fall, ebenfalls von Lepin-Strachowa, loc. cit. 1935 (vgl. Tabelle VII und VIII). Die Werte für ${}^{n}f_{c-x}^{+}$ und ${}^{n}f_{x}^{+}$ sind bereits in Tabelle VIII enthalten. Die Figur zeigt in völliger Übereinstimmung mit den Versuchen von Schilow-Lepin an Holzkohle, aber im Gegensatz zu den Versuchen von Lepin-Strachowa aus dem Jahre 1936 mit anscheinend der gleichen Zuckerkohle, daß hier nur die Anwendung der zweiten A.K.-Funktion die HCl- und H_2SO_4-Geraden annähernd zur Deckung bringt. Die Kurve I in Fig. 15 entspricht dabei der Funktion $f_{c-x}^{\pm}$, $f_x^{\pm}$, die Kurve II der Funktion ${}^{n}f_{c-x}^{+}$, ${}^{n}f_{x}^{+}$, und die Kurve III schließlich der Funktion $f_{c-x}^{\pm}$, ${}^{n}f_{x}^{+}$. Daß entweder die zwei Präparate von Zuckerkohle von 1935 und 1936 ein erheblich verschiedenes Adsorptionsvermögen besaßen, oder aber, daß in den zwei Arbeiten mit sonst stark verschiedenen Versuchs-

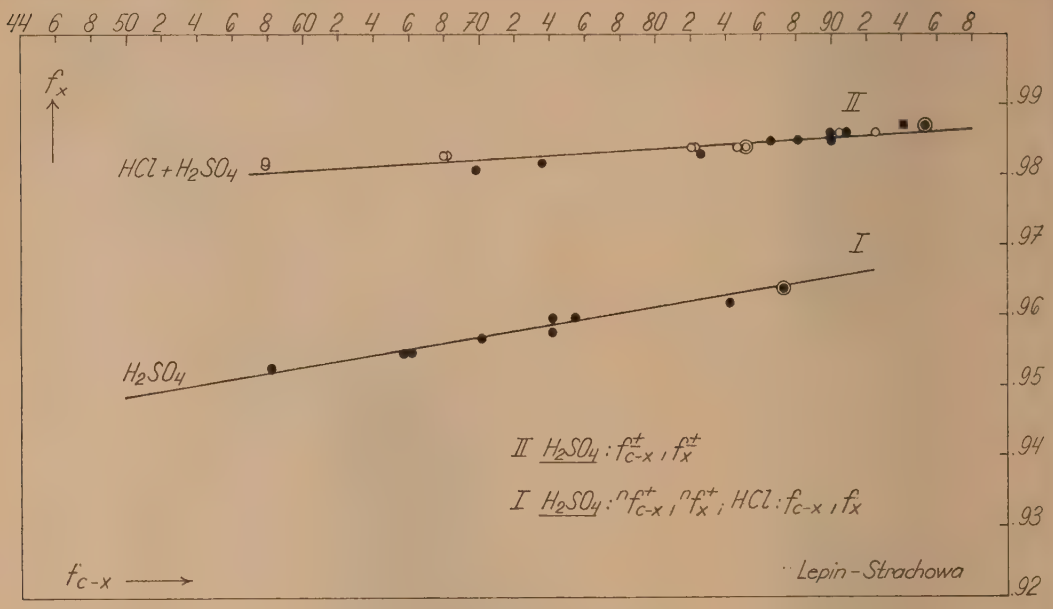


Fig. 11

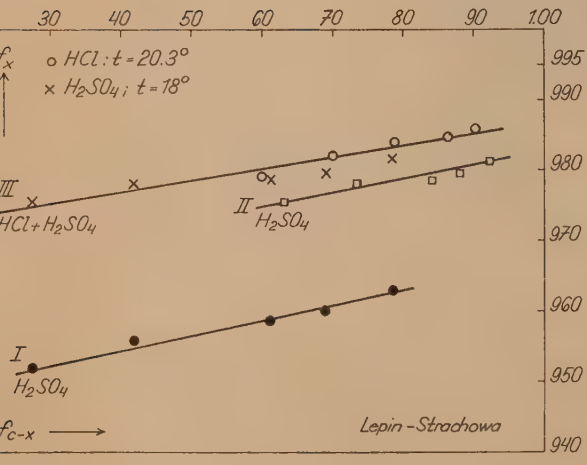


Fig. 12

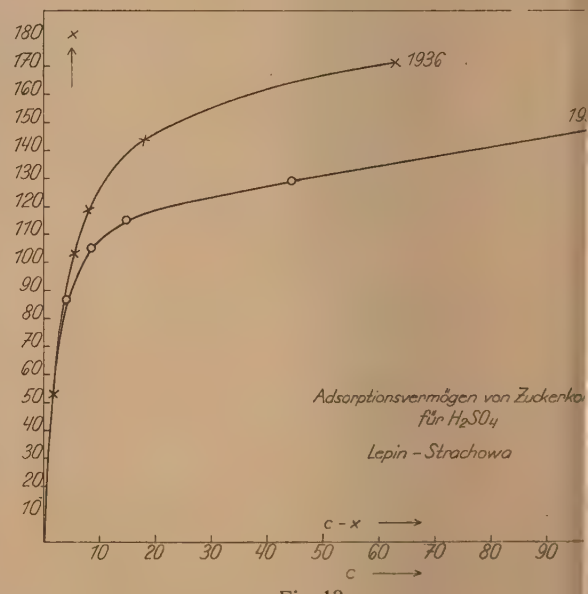


Fig. 13

bedingungen gearbeitet wurde, geht aus Fig. 13 hervor. Hier ist die Adsorption der beiden Kohlen für H_2SO_4 in der üblichen Weise miteinander verglichen. Abszisse ist $c—x$, Ordinate x. Man sieht wie die Kohle 1936 erheblich stärker adsorbiert als die Kohle 1935.

Vorliegende Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß einerseits die Möglichkeit, HCl- und H_2SO_4-Adsorptionskurven an Kohle durch Einführung des A.K. zur Deckung zu bringen, nicht nur auf einem Zufall beruht, daß aber anderseits eine erneute experimentelle Behandlung der Frage notwendig ist, um Klarheit über die Form dieser Beziehung zu schaffen. Inzwischen zeigen die mannigfaltigen A.K.-Geraden, die auch zur

Prüfung des Wertigkeitseinflusses berechnet und vorgeführt wurden, nochmals die Allgemeinheit der I. Gesetzmäßigkeit, die Tatsache, daß durch Einführung des A.K. die Konzentrationsfunktionen der Adsorption starker Säuren auffällig einfach quantitativ erfaßt werden können.

Diskussion und Gültigkeitsgrenzen der linearen A.K.-Adsorptionskennlinie.

9. Es ist bei den bisherigen Betrachtungen noch nicht gesprochen worden über die Frage, wie weit die gefundene lineare Beziehung für die extremen Konzentrationen gilt. Es ist also zu prüfen, wieweit bei den Konzentrationen $c—x \to 0$ und $c—x \to \infty$ die gefundene Gleichung sinnvoll bleibt.

Aus der physikalischen Elektrolyttheorie folgt, daß $f^{\pm}$ oder auch f^{+} bei extremer Verdünnung des Elektrolyten sich dem maximalen Wert 1 nähert, umgekehrt bei sehr hoher Konzentration dem Werte 0. Alle Werte von f liegen gemäß dieser Theorie zwischen 1 und 0. Im Gegensatz zur thermodynamischen Aktivitätstheorie gibt es hier keine f-Werte größer als 1. Die den vorangehenden Figuren zugrunde liegenden Koordinatenfelder sind also geschlossene Felder, deren Ordinaten zwischen 0 und 1 variieren. f_x und f_{c-x} können maximal nur 1 und minimal nur 0 betragen.

Nehmen wir zunächst an, daß die lineare A.K.-Kennlinie für das ganze mögliche Konzentrationsgebiet gilt, dann kann in der Gleichung

$$f_x = a \cdot f_{c-x} + b$$

f_{c-x} maximal = 1 werden. In diesem Falle reduziert sich die Gleichung zu

$$f_x = a + b \qquad (2a)$$

und f_x erreicht einen maximalen Wert. Dieser Wert wird gegeben (siehe die schematische Fig. 14 A) durch den Schnittpunkt der A.K.-Geraden mit der rechten Ordinate. Ein maximaler Wert von f_x entspricht einem minimalen Wert von x, der (virtuellen) Konzentration der adsorbierten Lösung. Wir stoßen bei dieser Diskussion also auf den bisher ungewohnten Begriff eines „Adsorptionsminimums", und es erhebt sich die Frage nach dem Sinne dieses Begriffes. Ein Adsorptionsminimum würde bedeuten, daß bis zu einer bestimmten endlichen, der Summe der beiden Konstanten $a + b$ entsprechenden Anfangskonzentration alles dem Adsorbens angebotene Gelöste vollständig von ihm aufgenommen wird. Obgleich der Wert von f_x von 1 bis auf $a + b$ herabgehen, der Wert von x selbst in gleichem Sinne von 0 bis auf diejenige Molarität wachsen kann, die $f_x = a + b$ entspricht, bleibt der Wert

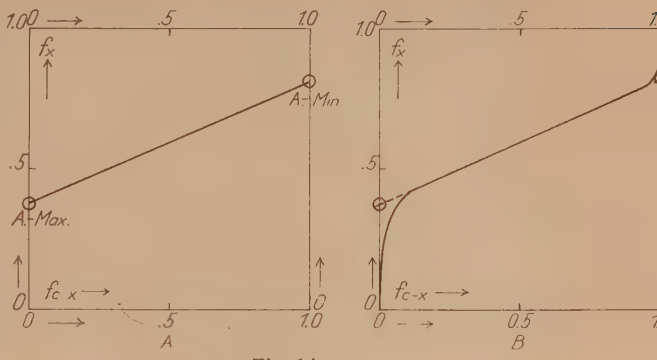


Fig. 14

von f_{c-x} immer 1, die Konzentration der Gleichgewichtslösung also immer 0. Es findet, anders ausgedrückt, bis zu diesem Punkt eine totale Adsorption statt. Alles wird adsorbiert, die angebotene Lösung wird stets völlig erschöpft. Erst von dieser Konzentration des Adsorptionsminimums an beginnt jenes Gleichgewicht zwischen der Konzentration der angebotenen und der aufgenommenen Lösung, das wir als charakteristisch für ein Adsorptionsgleichgewicht ansehen.

Experimentell sind derartige totale Adsorptionen durchaus bekannt[16]). Der Färber arbeitet z. B. praktisch hin auf eine solche totale Adsorption, desgleichen der Pharmazeut, der eine Giftlösung durch Adsorption völlig entgiften will. Aber auch bei der Adsorption starker Elektrolyte kennt man die Erscheinung, daß der ansteigende Ast der üblichen Adsorptionskurven so steil ist und in einem Gebiete so großer Verdünnung verläuft, daß er experimentell nicht oder nur schwierig erfaßt werden kann[17]). Auch die Tatsache, daß bei der Adsorption von Elektrolyten der Exponentenwert n in der Boedeckerschen Adsorptionsgleichung $x = k\,(c—x)^n$ oft sehr klein gefunden wird, was einem sehr steilen Anstieg und einem sehr scharfen Umbiegen der bekannten Adsorptionskurve entsprechen würde, ist wohlbekannt. Experimentell hat also der Begriff eines Adsorptionsminimums oder einer Grenzkonzentration, bis zu der totale Adsorption erfolgt, durchaus einen Sinn.

[16]) Siehe die Arbeiten von G. Lockemann und M. Paucke, Kolloid-Z. **8**, 273 (1911); G. Lockemann und Lucius, Z. physik. Chem. **83**, 735 (1913); H. Kühn, Kolloid-Z. **19**, 122 (1916); G. Weissenberger und S. Fränkel, Kolloid-Z. **41**, 14 (1923); E. Laqueur und Mitarbeiter, Biochem. Z. **156**, 303; **160**, 407 (1925); **169**, 235 (1926) usw.

[17]) Man vgl. z. B. die Fig. 3 bei N. Schilow und L. Lepin (Z. physik. Chem. **94**, 37) über die Adsorption von HCl und H_2SO_4 in methanolhaltiger Lösung, in der die Anfangsäste überhaupt nicht mehr erscheinen.

Wir betrachten nun den anderen Grenzfall: $f_{c-x} = 0$, also den Schnittpunkt der A.K.-Kennlinie mit der linken Ordinatenachse (siehe oben Fig. 14). In diesem Falle wird

$$f_x = b. \qquad (2b)$$

Dieser Schnittpunkt bedeutet einen zweiten endlichen Grenzwert von f_x und damit auch von x bei sehr kleinen Werten von f_{c-x}, also sehr hohen Werten von $c—x$. Bei sehr großen Anfangs- und Gleichgewichtskonzentrationen ändert sich x nicht mehr, es wird insbesondere nicht mehr größer. Wir haben das oft diskutierte (und vielfach mißverstandene) sogenannte Adsorptionsmaximum, d. h. das Maximum der virtuellen Konzentration x in Mol/Liter.

Die Diskussion der A.K.-Adsorptionsgleichung entspricht also praktisch durchaus den bekannten allgemeinen Tatsachen der Adsorption. Die Gleichung liefert nicht nur das stets geforderte Adsorptionsmaximum, sondern noch dazu einen neuen ausgezeichneten Punkt, das Adsorptionsminimum, dessen praktische Existenz zwar lange bekannt war, das aber bisher noch niemals theoretisch von einer Konzentrations-Gleichung der Adsorption gleichzeitig mit einem Adsorptionsmaximum erfaßt worden ist[18]).

10. Trotz dieser erfreulichen Einfachheit und Übereinstimmung der linearen A.K.-Adsorptionsgleichung mit der praktischen Erfahrung zeigt die noch eingehendere Betrachtung der theoretischen und experimentellen Verhältnisse, daß die gefundene Gleichung nur als eine praktische Gleichung betrachtet werden kann, die zwar ausgezeichnet für ein sehr großes Gebiet mittlerer Konzentrationen gilt, desgleichen Adsorptionsmaximum und -minimum praktisch abzuschätzen erlaubt, die aber doch nur das Mittelstück einer noch allgemeineren A.K.-Adsorptionskurve darstellt.

Zunächst finden wir experimentell im Gebiete größter Verdünnungen alle Übergänge zwischen A.K.-Geraden, die, soweit untersucht, die f_{c-x}-Achse rechts in der Tat zu schneiden scheinen, und solchen A.K.-Geraden, die sich unmißverständlich in diesem Gebiete größter Verdünnungen krümmen, und die in den Nullpunkt ($f_x = 1$, $f_{c-x} = 1$) nicht in Form eines Winkels, sondern in Form einer stetig gekrümmten Kurve einlaufen. Fig. 15 gibt einige solcher Fälle im Gebiete größerer Verdünnungen nach Versuchen von M. Dubinin (loc. cit. 1926). (Auf die Mitteilung des Zahlenmaterials sei hier verzichtet.) Man sieht, wie die links durchaus geradlinig beginnenden Kurven sich je nach dem Anion der Säure verschieden verhalten. Die HNO_3-Linie verläuft bis zur größten gemessenen Verdünnung ($c—x = 0{,}00089\ m$) geradlinig. Eine mögliche Krümmung der Kurve würde so steil sein und in einem Gebiete derartig kleiner Konzentrationen verlaufen, daß wir hier einen überzeugenden Fall eines experimentellen Adsorptionsminimums vor uns haben. Bei den anderen Säuren beobachtet man jedoch schon viel früher deutliche Krümmungen, besonders stark bei HJO_3, so daß man hier z. B. an chemische Nebenreaktionen denken möchte. Desgleichen haben wir oben bei den Desorptionserscheinungen, und endlich bei schwächeren Säuren wie z. B. Essigsäure den Übergang der A.K.-Geraden in eine gekrümmte Kurve bei großen Verdünnungen gesehen.

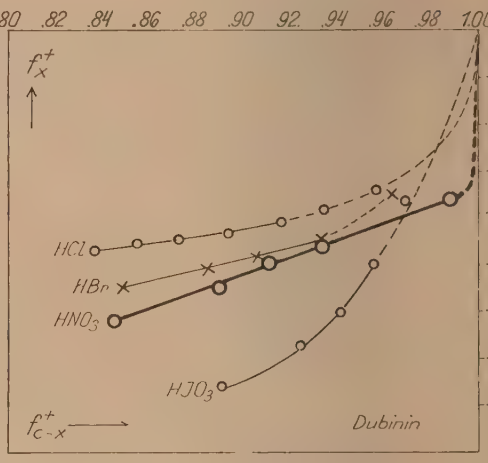


Fig. 15

Eine nicht nur praktische, sondern das ganze Konzentrationsgebiet einschließlich der extremen Verdünnungen erfassende A.K.-Gleichung muß selbstverständlich auch solche Fälle umfassen, in denen die A.K.-Gerade im Gebiete großer Verdünnungen sich krümmt. Offenbar ist eine solche gekrümmte Linie überhaupt der allgemeine Fall, der sich nur unter besonderen Bedingungen[19]) wie z. B. bei HNO_3 zu einer praktisch vollständigen Geraden vereinfacht.

Ähnliches gilt für das Gebiet extrem großer Konzentrationen. Aus der früher gegebenen

[18]) Die Gleichungen für die Totaladsorption von G. Lockemann, G. Weissenberger u. a. beziehen sich auf die speziellere Funktion (m, c), worin m die zur totalen Adsorption erforderliche Adsorbensmenge ist.

[19]) Solche besondere einfachere Bedingungen können auch auftreten bei geeigneter Wahl des Verhältnisses von Adsorbensmenge zu Lösungsvolum; vgl. die oben beschriebenen Versuche mit Essigsäure, Abschn. 6.

Fig. 10 und Tabelle II (Versuche von Schilow-Lepin) ersieht man, daß bei H_2SO_4 bei Benutzung der Funktion $f_{c-x}^{\pm}$, $f_x^{\pm}$ bei 0,5 *m*, bei Benutzung der Funktion $f_{c-x}^{\pm}$, ${}^n f_x{}^+$ allerdings erst bei ca. 2 *m* die Versuchspunkte sich systematisch von der Geraden nach unten entfernen. Die Gerade biegt um in eine zweite senkrechte, die praktisch auf der Ordinate selbst zu liegen kommt. Hier ist natürlich zunächst hervorzuheben, daß eine Anwendung der physikalischen Aktivitätstheorie auf Konzentrationen bis zu 5 *m* sinnlos ist, da die Theorie bekanntlich schon bei viel kleineren Konzentrationen ihre Geltung verliert. *f*-Werte von 0,0413 und weniger sind nicht mehr ernst zu nehmen. Trotzdem ist das Vorhandensein eines solchen zweiten gekrümmten linken Astes der A.K.-Gerade kein Sonderfall. Bei der Adsorption von Neutralsalzen, die in einer folgenden Abhandlung besprochen werden wird, sind solche gekrümmte Äste im Gebiete großer Konzentrationen mehrfach zu beobachten, besonders bei mehrwertigen Ionen.

Es ergibt sich hieraus, daß die wirklich allgemeine, das ganze Konzentrationsgebiet umfassende A.K.-Kurve die Form hat, wie sie in Fig. 14 B (S. 145) schematisch vorgeführt ist. Das Hauptgebiet wird durch eine Gerade dargestellt, welche in den meisten Fällen genügt zur quantitativen Erfassung der Adsorptionsgleichgewichte über ein Konzentrationsgebiet, das wesentlich größer ist als die Gebiete, die bisher durch andere Gleichungen erfaßt worden sind. Für die praktische Erfassung des experimentellen Hauptgebietes der Adsorption der starken Säuren durch Kohle genügt diese lineare Beziehung. Um auch die Gebiete der extremen Verdünnungen und Konzentrationen sowie diejenigen Fälle zu erfassen, bei denen die zwei krummen Äste stärker in das Gebiet mittlerer Konzentrationen hineinragen, muß offenbar eine allgemeinere Gleichung gesucht werden.

11. Eine Gleichung, die das ganze Gebiet einschließlich der Grenzgebiete rechnerisch darstellt, ist die folgende:

$$-\log f_{c-x} = a \cdot 10^{-a\sqrt{b f_x + c}}. \qquad (3)$$

Hierin sind *a*, *b* und *c* Zahlenkonstanten, natürlich andere als die in Gleichung (1) und (2) vorkommenden.

In der Tat lassen sich z. B. die zwei mehrfach behandelten HCl- und H_2SO_4-Versuche von Schilow-Lepin sehr gut darstellen durch die zwei numerischen Gleichungen:

HCl: $-\log f_{c-x}^{\pm} = 3 \cdot 10^{-3\sqrt{0{,}38 f_x^{\pm} + 0{,}62}}$

H_2SO_4: $-\log f_{c-x}^{\pm} = 3 \cdot 10^{-3\sqrt{0{,}57 f_x^{\pm} + 0{,}29}}$

Wie man sieht, ist die Konstante $a = 3$ dieselbe in beiden Fällen. Auch zwischen den Konstanten *b* und *c* bestehen im vorliegenden Fall einfache numerische Beziehungen: b_{H_2SO} ist 3/2 b_{HCl}, und $c_{H_2SO_4}$ ist annähernd 1/2 c_{HCl}. Ob diese einfachen Beziehungen zwischen den Konstantenwerten für alle Fälle gelten, kann natürlich erst dann entschieden werden, wenn obige Gleichung an zahlreichen und systematisch ausgeführten Versuchsreihen geprüft worden ist. Hervorzuheben ist, daß die Gleichung trotz der ziemlich komplizierten Funktion, welche sie darzustellen vermag, nur drei Konstanten hat.

Wie weit diese allgemeinere A.K.-Gleichung der Adsorption starker Säuren die experimentellen Daten wiederzugeben vermag, zeigt Tab. XIV und Fig. 16 (S. 148). Die ausgezogenen Kurven sind die theoretischen, die Kreise geben die experimentellen Punkte an. Man beachte den linken absteigenden Ast der H_2SO_4-Kurve und den rechten aufsteigenden Ast der HCl-Kurve, sowie das große geradlinige Mittelstück, dessen Ausdehnung natürlich von den Konstantenwerten bestimmt wird.

Tabelle XIV. Berechnung der HCl- und H_2SO_4-Versuche von Schilow-Lepin gemäß Gleichung (3).

theoretische Kurve		experimentell		berechnet
$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	$f_{c-x}^{\pm}$	$f_x^{\pm}$	$f_x^{\pm}$
HCl				
0,001	0,62	0,92	0,91	0,92
0,031	0,74	0,87	0,90	0,91
0,177	0,79	0,77	0,89	0,88
0,419	0,83	0,57	0,87	0,85
0,637	0,86	0,45	0,85	0,84
0,803	0,89	0,32	0,82	0,82
0,896	0,92	0,20	0,79	0,795
0,947	0,94			
0,973	0,96			
0,986	0,98			
0,993	1,00			
H_2SO_4				
0,001	0,29	0,77	0,70	0,68
0,031	0,47	0,62	0,66	0,65
0,177	0,55	0,47	0,61	0,61
0,419	0,60	0,32	0,58	0,58
0,637	0,65	0,19	0,54	0,54
0,803	0,69	0,07	0,50	0,51
0,896	0,73	0,02	0,47	(0,44)
0,947	0,77	0,00	0,42	—
0,973	0,80	0,00	0,35	—
0,986	0,83	0,00	0,28	—
0,993	0,86			

Eine weitere Diskussion dieser allgemeineren Gleichung soll in einer späteren Arbeit dieser Serie erfolgen, nachdem erst die Adsorption von

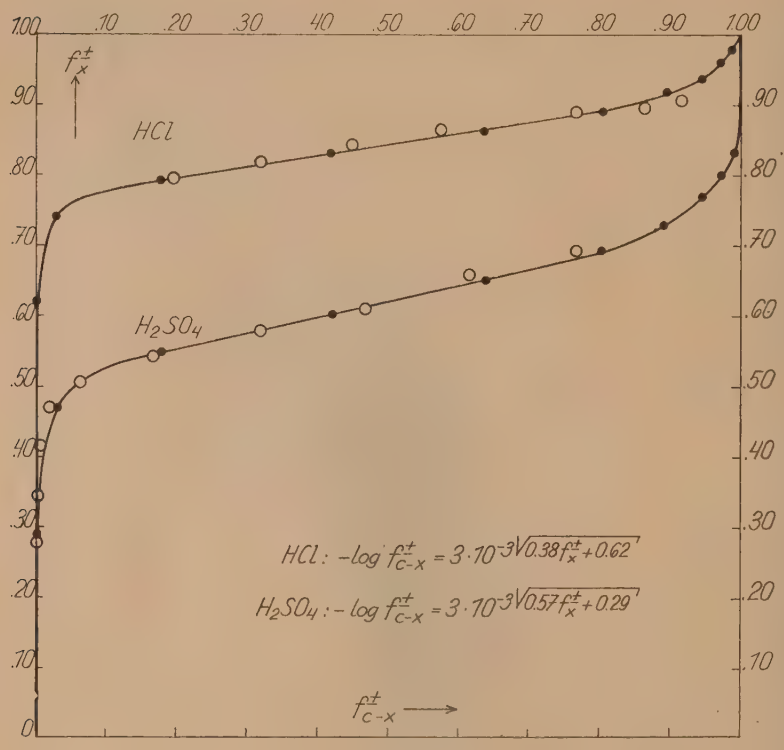


Fig. 16

reiches Material für die allgemeine Gültigkeit dieser A.K.-Adsorptionsgleichung vorgeführt.

3. Die Diskussion der Gleichung ergibt bei extremen Werten von f_{c-x} zwei Schnittpunkte der A.K.-Geraden mit der f_x-Achse. Bei $f_{c-x} \to 1$ (entsprechend äußerster Verdünnung der Gleichgewichtskonzentration $c - x$) wird $f_x = a + b$ = konst. Das bedeutet, daß bis zu diesem Werte von f_x alles Dargebotene adsorbiert wird (totale Adsorption oder Adsorptionsminimum). Es wird auf das tatsächliche Vorkommen solcher totaler Adsorptionen in kleinsten Konzentrationen gerade bei starken Elektrolyten, aber auch bei Farbstoffen usw. verwiesen. Umgekehrt wird bei $f_{c-x} \to 0$ (entsprechend sehr hohen Konzentrationen) $f_x = b$. Es ergibt sich das bekannte endliche Adsorptionsmaximum.

Neutralsalzen in gleicher Weise wie diejenige der Säuren unter Heranziehung der A.K. behandelt worden ist. Ein umfangreiches berechnetes Zahlenmaterial steht hierzu bereits zur Verfügung.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Adsorption starker anorganischer Säuren an Kohle rechnerisch behandelt unter Heranziehung der physikalischen Aktivitätskoeffizienten statt der Molaritäten der in Frage kommenden Konzentrationen, wobei diese A.K. gemäß der Debye-Hückel'schen Theorie berechnet werden.

2. Die Konzentrationsfunktion der Adsorption starker Säuren gehorcht über ein sehr großes Konzentrationsgebiet (z. B. 0,005 *m* bis ca. 1,5 *m* bei HCl, 0,004 *m* bis ca. 0,45 *m* bei H_2SO_4) der einfachen linearen Gleichung

$$f_x^{\pm} = a \cdot f_{c-x}^{\pm} + b.$$

Hierin ist $f_x^{\pm}$ der A.K. der adsorbierten Lösung von der (virtuellen) Konzentration x, $f_{c-x}^{\pm}$ der A.K. der Gleichgewichtslösung von der Konzentration $c - x$, a und b sind Konstanten. Es wird umfangreiches Material für die allgemeine Gültigkeit dieser A.K.-Adsorptionsgleichung vorgeführt.

3. Die Diskussion der Gleichung ergibt bei extremen Werten von f_{c-x} zwei Schnittpunkte der A.K.-Geraden mit der f_x-Achse. Bei $f_{c-x} \to 1$ (entsprechend äußerster Verdünnung der Gleichgewichtskonzentration $c - x$) wird $f_x = a + b$ = konst. Das bedeutet, daß bis zu diesem Werte von f_x alles Dargebotene adsorbiert wird (totale Adsorption oder Adsorptionsminimum). Es wird auf das tatsächliche Vorkommen solcher totaler Adsorptionen in kleinsten Konzentrationen gerade bei starken Elektrolyten, aber auch bei Farbstoffen usw. verwiesen. Umgekehrt wird bei $f_{c-x} \to 0$ (entsprechend sehr hohen Konzentrationen) $f_x = b$. Es ergibt sich das bekannte endliche Adsorptionsmaximum.

4. Die Gleichung gilt im allgemeinen nur für starke, nicht für schwache Säuren, z. B. für Essigsäure. Höchstens unter besonderen Bedingungen (kleine Mengen Adsorbens gegenüber großen Mengen Lösung) nähert sich die bei schwachen Säuren gekrümmte $f_{c-x}^{\pm}$-, $f_x^{\pm}$-Funktion der für starke Säuren charakteristischen A.K.-Geraden.

5. Die Gleichung gilt auch für die Adsorption bei verschiedenen Temperaturen.

6. Die A.K.-Geraden ein- und zweibasischer Säuren (HCl und H_2SO_4) lassen sich zur Deckung bringen, wenn man statt der Gesamt-A.K. ($f^{\pm}$) die Einzel-A.K. ($^nf^+$) heranzieht. Die am selben Adsorbens gemessenen Versuche mit HCl und H_2SO_4 können also mit einer Gleichung und denselben Konstanten quantitativ dargestellt werden. Eine Unklarheit besteht noch darin, daß bei einigen Versuchen des Schrifttums die A.K.-Geraden von HCl und H_2SO_4 durch die Funktion $^nf_{c-x}^+$, $^nf_x^+$, und bei anderen durch die Funktion $f_{c-x}^{\pm}$, $^nf_x^+$ zur Deckung gebracht werden.

Eine Erklärung dieser Diskrepanz ist zur Zeit nicht möglich.

7. Es wird auf die Fälle hingewiesen, bei denen die A.K.-Gerade nicht bis in die extremen Grenzgebiete der Konzentrationen hinein gültig ist, sondern in beiden Gebieten gekrümmt in die Endwerte $f_x = 1$ und $f_x = 0$ einmündet. Für solche Fälle wird die allgemeinere A.K.-Gleichung aufgestellt

$$-\log f_{c-x} = a \cdot 10^{-a\sqrt{b f_x + c}},$$

worin a, b und c Konstanten sind; a hat dabei für HCl und H_2SO_4 denselben Wert. In der durch diese allgemeinere Gleichung dargestellten Kurve tritt die einfache lineare Gleichung als umfangreiches geradliniges Mittelstück auf.

* * *

Herrn Dr. K. Hoffmann dankt der Verfasser für verständnisvolle Hilfe bei den Rechnungen.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Untersuchungen über die Diffusionskonstanten der Proteine.[1])

Von Alfred Polson.[2])

(Eingegangen am 6. März 1939)

Einleitung.

Die Diffusion ist eine der fundamentalsten Eigenschaften der gelösten Substanzen, da sie so innig mit der Form und Größe der Moleküle verknüpft ist. Sie spielte und spielt noch eine äußerst wichtige Rolle in der Entwicklung der Kolloidwissenschaften. Graham teilte 1861 alle Substanzen nach ihrem Diffusionsvermögen in zwei Klassen ein, kristalloide und kolloide. Kristalloide nannte er die Substanzen, die leicht durch Membranen diffundierten und sich in Lösungen rasch bewegen können; Kolloide andrerseits waren die, die nicht durch Membranen diffundierten und sich in Lösung äußerst langsam bewegten.

Die Erscheinung der Brown'schen Bewegung, d. h. die unregelmäßige, oszillatorische Bewegung von Teilchen, die groß genug sind, um unter einem starken Mikroskop sichtbar zu sein, war während des neunzehnten Jahrhunderts Gegenstand vieler Diskussionen und Spekulationen. Diese Erscheinung fand ihre Erklärung durch eine von Einstein 1905 ausgearbeitete Theorie, der zeigte, daß sie die Ursache für die Diffusion der Substanzen ist. Einstein gab auch die Beziehung zwischen der Größe der Partikeln und ihren Diffusionskonstanten an.

Svedberg entwickelte 1925 seine Ultrazentrifuge, um die Größe von Kolloidteilchen zu bestimmen. Er benutzte in geistreicher Weise die Diffusionskonstanten in Verbindung mit den Sedimentationskonstanten, um die Molekulargewichte der Substanzen zu bestimmen. Bei Berechnung der Ergebnisse werden keinerlei Annahmen über die Gestalt der Teilchen gemacht.

Die Svedberg'sche Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte der Substanzen wird jetzt häufig in der Kolloidchemie angewandt, da sie das sicherste Mittel darstellt, zu den Molekulargewichten kolloider Dispersionen zu gelangen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode von Lamm zur Bestimmung der Diffusionskonstanten der Proteine angewandt. Diese Methode bietet nicht nur eine sehr bequeme Möglichkeit zur Bestimmung der Diffusionskonstanten; sie gewährt auch eine ausgezeichnete Kontrolle der Gleichförmigkeit des Materials und der vorhandenen Versuchsfehler. In dieser Hinsicht zeigen andere Methoden oft Mängel. Ein vollständiger Bericht über die Theorie dieser Brechungsindexmethode ist in den folgenden Arbeiten von Lamm zu finden (1928) (1929) (1937). Bei dieser Methode wird eine gleichmäßig durchsichtige vertikale Skala durch eine Diffusionszelle photographiert. Der Gradient des Brechungsindex ruft an der Diffusionsgrenze ein verzerrtes Bild der Skala hervor, wobei die Verschiebung des Skalenteilstrichs dem Konzentrationsgradienten proportional ist, sofern der Brechungsindex eine lineare Funktion der Konzentration darstellt. Die Verschiebung des Skalenteilstriches gegen die ursprüngliche Lage ist gegeben durch:

$$Z = G \cdot a \cdot b \cdot \frac{dn}{dx},$$

worin G den photographischen Vergrößerungsfaktor; a die Dicke der von dem Lichtstrahl durchmessenen Zelle; b den optischen Abstand zwischen der Skala und dem Mittelpunkt der Zelle und $\frac{dn}{dx}$ den Gradient des Brechungsindex auf einer radialen Achse der Zelle, die durch die Lage der verschobenen Linie gegeben ist, darstellen.

[1]) Aus der Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde an der Universität von Stellenbosch, Südafrika.

[2]) Übersetzt von W. Mischke (Leipzig).

Methoden zur Berechnung der Diffusionskonstanten.

Die Gleichung der Kurve, die man erhält, wenn man die Skalenabweichung gegen die verzerrten Linien aufträgt, ist durch die Beziehung:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_1 - n_0}{2\sqrt{\pi \cdot Dt}} \cdot e^{-x^2/4\,Dt} \qquad (1)$$

gegeben. Diese Gleichung ist von Wiener entwickelt worden (1893) (siehe auch Lamm, loc. cit.). In dieser Gleichung ist n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels; n_1 der Brechungsindex der Lösung; D die Diffusionskonstante; t die Zeit seit Beginn der Diffusion und x der Abstand eines Punktes in der Zelle von der ursprünglichen Grenze.

Aus der obigen Gleichung sind verschiedene Gleichungen abgeleitet worden [siehe Lamm und Polson (1936)], aus denen die Diffusionskonstanten berechnet wurden:

Wenn $x = 0$ ist, d. h. wenn $\frac{dn}{dx}$ das Maximum der Diffusionskurve ist,

$$\frac{dn}{dx} = H_{max} = \frac{n_1 - n_0}{2\sqrt{\pi\, Dt}} \qquad (2)$$

oder

$$D = \frac{(n_1 - n_0)^2}{4\,\pi\, t\, H_{max}^2}, \qquad (3)$$

so ist n_1—n_0 gleich dem Flächeninhalt der Diffusionskurve.

Teilt man die Ordinate x_1 durch die Ordinate x_2:

$$n_2'/n_1' = e^{-x_1^2/4\,Dt} / e^{-x_2^2/4\,Dt}$$

und logarithmiert beide Seiten

$$\ln n_2'/n_1' = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4\,Dt},$$

so ist

$$D = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4\,t \ln \frac{H_2}{H_1}}. \qquad (4)$$

Wenn eine der Ordinaten mit dem Maximum zusammenfällt, so nimmt Gl. (4) folgende Form an:

$$D = \frac{x_1^2}{4\,t \ln \frac{H_{max}}{H_1}}. \qquad (5)$$

An den horizontalen Punkten der Beugung ist die Diffusionskonstante durch

$$D = \frac{x_1^2}{2\,t} \qquad (6)$$

gegeben. Die Lage der Beugungspunkte erhält man, indem man die Höhe des Maximums der Kurve durch $\sqrt{e}$ teilt.

Außer durch die obigen Gleichungen wurde die Berechnung der Diffusionskonstanten durch eine Methode vervollständigt, die man benutzt, um die Dispersion auf statistische Weise festzustellen [Pearson (1896)]. Sie geht davon aus, daß die bei den Diffusionsversuchen erhaltenen Kurven als ideale Dispersionen aufgefaßt werden können. Aus der Standardabweichung, die aus der Meßkurve berechnet wurde, wurde die Diffusionskonstante bestimmt. Die Beziehung zwischen der Standardabweichung, der Diffusionskonstanten und der Diffusionszeit ist gegeben durch die Gleichung:

$$\sigma = \sqrt{2\,Dt}. \qquad (7)$$

Diffusionsmessungen als Probe auf die Gleichmäßigkeit eines Proteinsols.

Die Erscheinung der Diffusion bietet eine ausgezeichnete Methode, die Gleichmäßigkeit eines Proteinsols zu untersuchen. Mit Lamm zusammen veröffentlichte Verfasser eine vorläufige Mitteilung über die Methode [Lamm, Polson (1936)].

Wenn bei Untersuchung der Diffusionskurve in verschiedenen Abständen von der ursprünglichen Grenze gefunden wird, daß die Diffusionskonstante mit dem Abstande vom Zentrum zunimmt, so ist das Sol als ungleichmäßig zu betrachten. Je größer der Anstieg in der Diffusionskonstanten ist, um so größer ist der Unterschied zwischen den Diffusionskonstanten der verschiedenen Komponenten.

Erläuterung.

Serumglobulin ist ein wohlbekanntes polydisperses Protein. Das hier verwendete Präparat hatte eine Hauptkomponente mit einer Sedimentationskonstanten von $7{,}1 \cdot 10^{-13}$ und zwei Komponenten in geringerer Konzentration mit höheren Sedimentationskonstanten. Bei der Analyse der Kurve in verschiedenen Abständen von der Anfangsgrenze fand der Verfasser eine mit dem Abstand von der Grenze zunehmende Diffusionskonstante, die darauf hinwies, daß die leichteren Partikeln sich schneller bewegen als die schwereren. In Tabelle XXII sind die Resultate wiedergegeben, wenn eine Kurve in obiger Weise analysiert wurde.

Die Normalkurvenmethode.

Eine andere sehr nützliche Methode, um aus der Diffusionskurve zu bestimmen, ob ein Sol gleichmäßig ist oder nicht, besteht darin, daß man es als eine ideale Dispersion behandelt und die normale Diffusionskurve zeichnet. Wenn das Sol polydispers ist, so wird man Abweichungen von

der Normalkurve finden. Den polydispersen Charakter erkennt man an dem Auftreten von Abweichungen, wie es in Fig. 1 gezeigt ist.

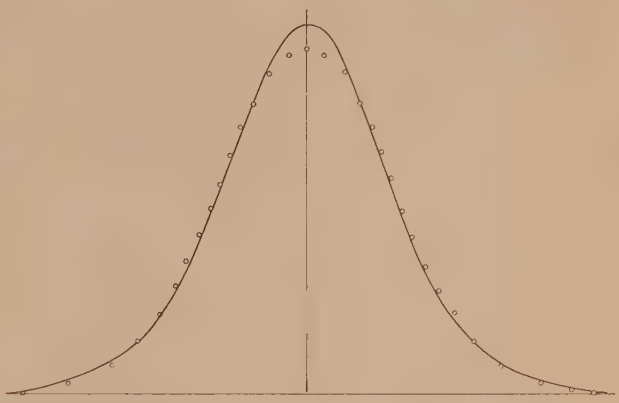


Fig. 1. Kurve des Diffusionsgradienten für in 45 gew.-proz. Alkohol lösliches Zein. Die Kreise stellen die ideale Verteilungskurve dar und die ausgezogene Kurve die Meßkurve.

Die Apparatur.

Zur Ausführung dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Diffusionsapparaturen verwendet. In Fig. 2 ist eine Skizze der einen wiedergegeben, die die allgemeinen Prinzipien veranschaulicht.

A ist eine Quarz-Quecksilber-Bogenlampe, die in einem wassergekühlten Lampengehäuse eingeschlossen ist. B ist ein Lichtfilter, das Licht von einer Wellenlänge durchläßt, das von der untersuchten Proteinlösung nicht absorbiert wird. Zwischen dem Lampengehäuse und dem Lichtfilter befindet sich ein Wasserfilter, um zu verhindern, daß Wärme hindurchgelangen kann. C ist eine fein unterteilte vertikale Skala mit gleichen Abständen zwischen den Teilstrichen.

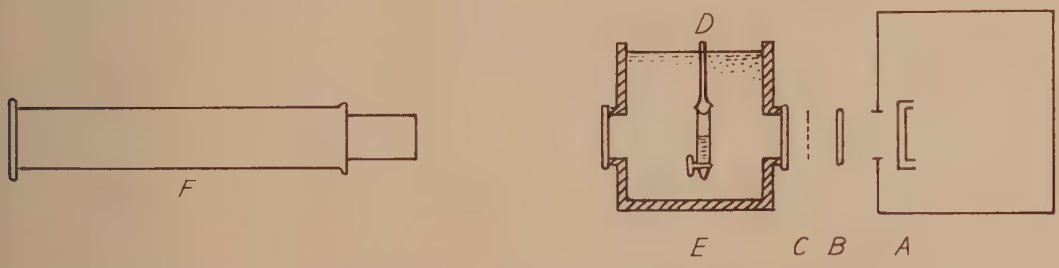


Fig. 2. Diffusionsapparat. A ist eine Lichtquelle, B ein Lichtfilter, C die Skala, E der Thermostat, D die Diffusionszelle und F die Kamera. Abstand von A bis Kameraobjektiv ungefähr 1,5 Meter.

Da die Diffusionsgrenzen für Wärmekonvektionsströmungen sehr empfindlich sind, wurde statt eines Luftthermostaten ein Wasserthermostat verwendet. Der in der Figur durch E dargestellte Thermostat ist auf einem hölzernen Stativ mit einstellbaren Fußschrauben montiert. Das Wasser wird mit Hilfe eines Motors gut durchgerührt.

Um zu vermeiden, daß die Vibrationen des Motors den Thermostaten beeinflußten, wurden Motor, Transmission und Rührer von dem Wasserbad abgesondert und standen auf Stativen, die von dem Boden durch dicke Korkpackungen isoliert waren.

Die Temperatur des Wasserbades wurde auf 0,005° C konstant gehalten. Der Heizkörper des Thermostaten war ein Chrom-Nickel-Draht von 70 cm Länge und 0,03 cm Durchmesser, der auf einem Glaskörper aufgewickelt war. Er wurde durch einen 50-periodischen Wechselstrom von 1,5 Amp. erhitzt. Die Temperatur des Wasserbades wurde durch ein Vertex-Kontakt-Thermometer in Verbindung mit einem Vertexrelais reguliert. Der Thermostat besitzt planparallele Glasfenster, die durch Ringschrauben und Gummidichtungen an dem Thermostaten befestigt waren.

F ist die Kamera. Ihr Objektiv hat eine Brennweite von 100 cm. Die Kamera selbst besteht aus einem vorderen und einem hinteren Messingteil, die durch einen schwarzen Pappzylinder miteinander verbunden sind. Die ganze Vorrichtung ist auf einem Metallstativ mit Einstellschrauben montiert.

Die Diffusionszelle D wurde auf einer Metallvorrichtung befestigt, die es erlaubte, die Zelle horizontal in Richtung der Lampe, der Skala und der Brennachse der Kameralinse zu bewegen. Durch diese Vorrichtung konnte der Abstand zwischen der Skala und der Mitte der Diffusionsröhre, im allgemeinen Skalenabstand genannt, beliebig verändert werden.

Der zweite verwendete Apparat, siehe Fig. 3, war auf einem langen festen Stahlrahmen angebracht. Die Diffusionszelle wurde von einer stählernen Vorrichtung getragen, die in senkrechter Richtung parallel zu den Führungsstäben,

die an dem Stahlrahmen befestigt waren, bewegt werden konnte. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte die Zelle in das Wasserbad gesenkt oder herausgehoben werden. Die Zelle lag in der Apparatur fest, aber die Skala konnte auf einer optischen Bank bewegt werden [Lamm (1937)].

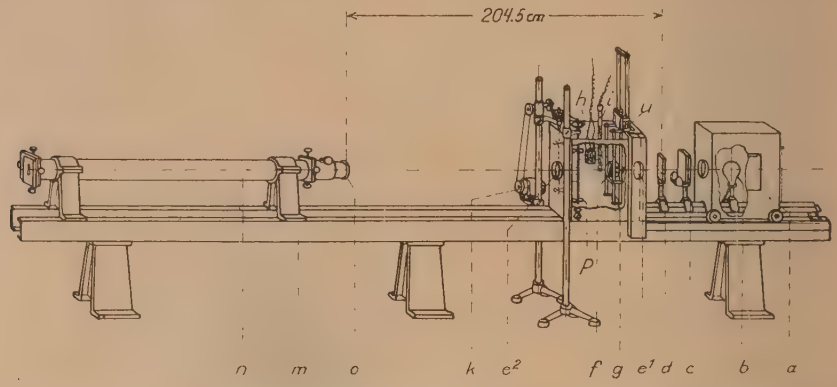


Fig. 3. Diffusions-Apparatur. a wassergekühltes Lampengehäuse, b Lichtquelle, c Wasser- und Lichtfilter, d feingeteilte Vertikalskala, e^1 und e^2 planparallele Glasfenster, f Zelle in Lage am Halter, g Zellhalter, h Thermostatenheizkörper, i Kontaktthermometer, k Rührmotor für den Thermostaten, m optische Bank (Stahl), n Kamera, o Kameraobjektiv, p Thermostatenrührer.

Die Diffusionszellen: Zur Durchführung dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Typen von Diffusionszellen verwendet, Fig. 4 und 5. Der Zellentyp in Fig. 4 war eine Modifikation des von Svedberg (1925), Tiselius und Gross (1934), verwendeten, siehe auch Lamm und Polson (loc. cit.). Sie war aus Jenaer Glas hergestellt. Die Zelle besteht aus zwei Teilen a und d, die durch eine Kapillarröhre verbunden sind. Der Teil d kann von dem übrigen Teil der Zelle entfernt werden und erlaubt so, eine feine Kapillare b in die konische Verbindung zwischen a und d einzuführen. Diese feine Kapillare ist sehr wesentlich, weil es ihre Aufgabe ist, die Strömung der Lösung von d nach a zu regulieren. Der Teil a, in dem der Diffusionsvorgang stattfindet, ist zylindrisch und frei von allen optischen Fehlern, wie Inhomogenität des Materials, Unebenheit der Oberfläche und verschiedene Dicke. Der innere Durchmesser dieses Teiles ist 1 cm und hat ein Gesamtfassungsvermögen von 9 ccm.

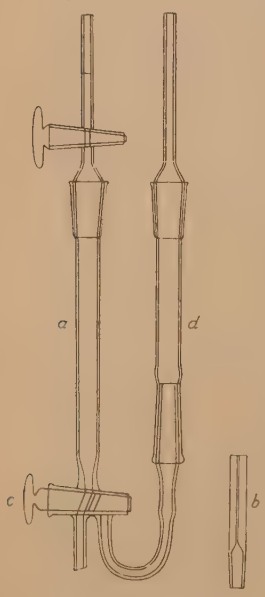


Fig. 4. Diffusionszelle mit Hahnschichtung. Die Kapillare b wird eingesetzt, um die Flüssigkeitsbewegung während der Schichtung gleichmäßig zu machen. Die Diffusion vollzieht sich im Schenkel a.

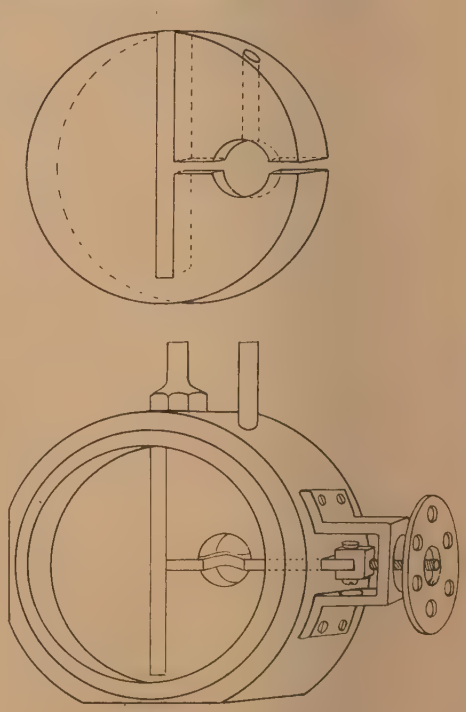


Fig. 5. Diffusionszelle (Lamm, loc. cit.).

Das Fassungsvermögen obiger Zelle ist unnötig groß, und es verursachte oft große Mühe, genügend Protein für einen Diffusionsversuch zu sammeln. Es erschien daher nötig, eine Apparatur zu konstruieren, die bei einem minimalen Fassungsvermögen eine genügend große Genauigkeit gab [Lamm (1937)]. Fig. 5.

Eine Skizze des Apparates ist in Fig. 5 wiedergegeben. Seine wichtigsten Teile sind die folgenden:

Er besteht aus einem zentralen Teil aus rostfreiem Stahl. Die vertikale Öffnung, in der der Diffusionsvorgang stattfindet, hat eine Höhe von 6 cm, eine Breite von 0,5 cm und eine Dicke von 1 cm. Durch den horizontalen Schlitz geht eine Ebonitplatte von derselben Dicke wie die Breite des Schlitzes, 0,15 cm. Die Ebonitplatte füllt den Schlitz genau aus bis auf eine zylindrische Öffnung, die mit Quecksilber, das als Verschluß dient, angefüllt ist. Der Verschluß verhindert, daß irgendwelche Flüssigkeit in die mittlere Säule hinein oder herausfließen kann. Die Ebonitplatte kann durch die Zelle verschoben werden, so daß sie diese in zwei Teile teilt.

Der ganze innere Kern ist von außen durch ein Gehäuse aus rostfreiem Stahl und zwei Glasfenster, jedes 0,6 cm dick, geschützt. Die Glasfenster bestehen aus Jenaer Glas und sind absolut planparallel.

Durch eine Schraubvorrichtung an dem Gehäuse kann die Ebonit-Trennwand langsam hinein- und herausbewegt werden. Die Lösung wurde durch ein oben am Apparat befindliches Loch ein- oder ausgefüllt. In dieses Loch kann ein Mundstück mit einem Hahn eingeführt werden.

Bei der Ausführung eines Diffusionsversuches mit diesem Apparat wurde folgendermaßen vorgegangen:

Die Zelle wurde sorgfältig mit Trinatriumphosphat gewaschen und mehrmals mit destilliertem Wasser ausgespült. Die letzten Reste von Wasser wurden mit Watte entfernt.

Die zu untersuchende Lösung, die gegen den entsprechenden Puffer dialysiert worden war, wurde in die Zelle eingefüllt und der Schieber hineingeschraubt. Die Zelle wurde dann zusammen mit der Pufferlösung in den Thermostaten gebracht und eine halbe Stunde darin gelassen. Diese Vorsichtsmaßregel wurde gebraucht, um alle eventuellen Effekte auszuschalten, die durch Ausdehnung oder Zusammenziehung der Flüssigkeit in der Zelle, hervorgerufen durch die Temperaturänderung, bewirkt werden könnten. Der Apparat wurde aus dem Thermostaten herausgenommen, die überflüssige Proteinlösung mit Hilfe einer dünnen Pipette entfernt und die Pufferlösung eingefüllt. Nach dem Wiedereinfüllen wurde die Röhre zwecks Einstellung des Gleichgewichts eine halbe Stunde lang sich selbst überlassen. Dann wurde die Diffusion gestartet, indem der Schieber, der die zwei Flüssigkeitssäulen trennte, herausgezogen wurde. Das Herausziehen des Schiebers dauerte eine Minute. Es bildete sich eine vollkommen scharfe Grenze.

Bei der Durchführung eines Diffusionsversuches mit der in Fig. 4 dargestellten Glasapparatur wurde folgendermaßen vorgegangen:

Das Protein wurde mit seinem Lösungspuffer vermischt und in Cellophan- oder Kollodiumbeuteln 12—24 Stunden gegen den Puffer dialysiert. In der Zwischenzeit wurde der Glasapparat vorgenommen und sorgfältig mit Chromschwefelsäure gereinigt. Er wurde mit destilliertem Wasser ausgespült und in einem Trockenschrank bei 105° C getrocknet. Danach wurden die Hähne und die anderen Schliffsachen mit Vaseline oder Wollfett eingefettet und das Rohr, das a und d verbindet, mit der luftfreien Proteinlösung gefüllt. Die Kapillare b wurde in ihre Lage in d gebracht und der Rest dieses Teiles mit der Proteinlösung gefüllt. Der Teil a wurde mit der Pufferlösung gefüllt.

Die Zelle wurde auf ihrem Stativ befestigt und wurde in das Wasser des Thermostaten eingesenkt, wobei alle Hähne geschlossen waren. Es wurde mindestens eine Stunde gewartet, damit sich konstante Temperatur einstellen konnte.

Der Versuch wurde begonnen, indem der obere und untere Hahn geöffnet wurden. Der Proteinbehälter der Diffusionsröhre wurde durch einen dünnen Gummischlauch mit einer Druckflasche verbunden. Der Luftdruck wurde durch eine Art Wassermanometervorrichtung reguliert. Durch langsame Steigerung des Luftdrucks über der Proteinlösung wurde die Lösung langsam durch die Kapillare gedrückt, so daß sie eine Grenze unter der Pufferlösung bildete.

Indem mehr Proteinlösung durchgedrückt wurde, wurde diese Grenze in eine Lage gebracht, in der sie in der Röhre gut photographiert werden konnte. Der Vorgang, eine Berührungsgrenze auszubilden und diese in eine geeignete Lage zu bringen, wurde sehr gleichmäßig und langsam vorgenommen. Im allgemeinen wurde dazu eine Stunde gebraucht. Wenn dies getan war, wurden der untere und obere Hahn nacheinander geschlossen.

Photographieren und Registrierung der Diffusionskurven: Es wurde entweder eine Quarz-Quecksilber-Bogenlampe von dem Heraeus-

Vertikaltyp oder eine Philip Argenta-500-Watt-Lampe verwendet. Wenn das Protein Licht von der Wellenlänge 436 mμ absorbierte, so wurde die Philip Argenta-Lampe mit einem Filter benutzt, das Licht von solcher Frequenz durchließ, daß es von dem Protein nicht absorbiert wurde. Für alle anderen Untersuchungen wurde die Quecksilber-Bogenlampe benutzt.

Bevor die Hähne geöffnet wurden, wurde die Skala photographiert. Dies Bild der Skala wird die Bezugsskala genannt. Nachdem auf entsprechende Höhe eingestellt worden war und die Linien in der Grenzzone deutlich genug wurden, wurden Aufnahmen gemacht. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Aufnahmen richteten sich nach den Diffusionskonstanten der Substanzen. Für Proteine mit niedrigen Diffusionskonstanten, z. B. von der Größenordnung $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec genügte eine Aufnahme alle 24 Stunden. Solche Untersuchungen wurden nach 5 Tagen abgebrochen. Für Proteine mit Diffusionskonstanten von der Größenordnung $10 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec war alle 6 Stunden eine Aufnahme nötig; diese Untersuchungen wurden nach 36 Stunden unterbrochen.

Bei den meisten Untersuchungen, wo die Quecksilber-Bogenlampe verwendet wurde, reichten Belichtungszeiten von 15 Sekunden aus. Die „Super-Contrast Plates" *) wurden für die Zwecke dieser Arbeit als am geeignetsten gefunden. Diese Platten sind im Gebiet zwischen 250 bis 500 mμ empfindlich und sehr feinkörnig. Wenn die Bestimmungen z. B. in Gebieten von Wellenlängen der Größenordnung 630 mμ ausgeführt wurden, so wurden die Cramer'schen Platten durch einen geeigneten Farbstoff für dieses Wellengebiet sensibilisiert. Es wurde gefunden, daß die Sensibilisierung die Korngröße auf der Platte nur sehr wenig ändert.

Die Platten wurden mit Hilfe des gewöhnlichen Metol-Hydrochinon-Entwicklers hart entwickelt. Die Entwicklung wurde bei einem Licht, das die Platten nicht beeinflußte, vorgenommen, bis das Bild genügend geschwärzt war.

Die Skalen auf den Platten wurden mit einer Genauigkeit von 1 μ mit Hilfe eines Mikrokomparators ausgemessen. Es wurde darauf geachtet, daß das Fadenkreuz des Komparators so senkrecht wie möglich zu den Skalenteilstrichen stand. Die Photographien der unverzerrten Skala wurden zuerst ausgemessen und dann die der verzerrten Skalen. Es sei hier bemerkt, daß der Ausgangsteilstrich in jedem Falle derselbe sein muß.

Die Skalenablesungen der unverzerrten Skala wurden dann von den Ablesungen für die entsprechenden Teilstriche der verzerrten Skala abgezogen, und die Differenzen als Ordinaten gegen die verzerrten Skalenablesungen als Abszisse aufgetragen (Lamm, loc. cit.). Ein Zentimeter auf der Abszisse bedeutet 1 mm auf der Skala. Ein Zentimeter auf der Ordinate wurde gleich 10μ gesetzt.

*) Cramer Dry Plate Co., St. Louis, Mo., USA.

Die Korrektion für Viskosität und Temperatur.

Die Gleichung für die Diffusionskonstante eines Kolloidteilchens, die von Stokes, Einstein und Sutherland entwickelt wurde, kann in der Form

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{f}$$

geschrieben werden, worin f die Reibungskonstante des Teilchens bedeutet.

Diese Gleichung erlaubt uns, die Diffusionskonstante bei beliebiger Temperatur zu berechnen, wenn die Diffusionskonstante bei einer Temperatur bekannt ist. Eine bequeme Möglichkeit, dies zu tun, bietet uns folgende Beziehung (siehe Tiselius und Gross, loc. cit.).

$$D_x = D_y \cdot \frac{T_x}{T_y} \cdot \frac{\eta_y}{\eta_x}, \qquad (9)$$

worin D_x und η_x Diffusionskonstante und Viskosität bei der absoluten Temperatur T_x, und D_y und η_y die entsprechenden Größen bei der Temperatur T_y bedeuten. Die folgenden Untersuchungen werden die Gültigkeit der Gleichung (9) zur Genüge beweisen.

Ovalbumin wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen, 25,1 ° C und 15,0 ° C, in dieselbe Pufferlösung diffundieren gelassen. Wenn die so erhaltenen Diffusionskonstanten auf 20° C umgeformt wurden, so wurde dieselbe Diffusionskonstante erhalten, wie sie sich bei 20° C und derselben Konzentration ergaben. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die benutzten Puffer waren:

0,01 m CH_3COOH; 0,03 m $NaOOCCH_3$; 0,2 m NaCl; p_H 5,0.

Tabelle I.

Temperatur ° C	Konz. (g/100 ccm)	Zeit in Stunden	$D\mu$ $\cdot 10^7$ cm²/sec
15,0	1	18,5	6,43
		27,0	6,39
			Mittel: 6,41
			7,62*)
25,1	1	12	8,49
		24	8,47
		36	8,30
			Mittel: 8,42
			7,61*)

*) Nach der Korr. für Wasserviskosität und Temp.

Die obigen Werte für die Diffusionskonstanten stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit der bei 20° C erhaltenen Diffusionskonstanten überein, wenn dieselbe Proteinkonzentration verwendet wurde (siehe die Ergebnisse von Ovalbumin, Tabelle XIII).

Diffusion von Ovalbumin in Ammoniumsulfatlösungen.

Um die Gültigkeit der Viskositätskorrektion bei konstanter Temperatur

$$D_w = \frac{D_s \cdot \eta_s}{\eta_w}$$

zu prüfen, wurde Ovalbumin in Ammoniumsulfatlösungen von verschiedenen Konzentrationen diffundieren gelassen. Die folgenden Lösungen wurden verwendet:

Konzentration an $(NH_4)_2SO_4$ g/100 ccm	η/η_0
5,36	1,090
10,72	1,180
16,08	1,295
21,44	1,437

η/η_0 ist die relative Viskosität der Ammoniumsulfatlösung.

In Tabelle II wurde 1 proz. Ovalbuminlösung in Lösungen der genannten Ammoniumsulfatkonzentrationen diffundieren gelassen.

Tabelle II.

Konzentrat. an Ammoniumsulf.	Zeit in Stunden	$D\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
5,36	13	6,96
	25	6,93
		Mittel: 6,945
		7,57*)
10,72	20	6,52
	32	6,51
		Mittel: 6,52
		7,69*)
16,08	18	5,99
	29	5,97
		Mittel: 5,98
		7,77*)
21,4	21	5,48
	32	5,43
		Mittel: 5,45
		7,85*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Wir beobachten einen leichten Anstieg in den Diffusionskonstanten, wenn wir auf die Viskosität des Lösungsmittels umrechnen, aber das ist vielleicht auf Versuchsfehler zurückzuführen.

Darstellung der untersuchten Proteine.

Im folgenden geben wir eine kurze Beschreibung der Methoden nach denen die Proteine hergestellt werden.

Die Diffusionskonstanten der folgenden Proteine wurden studiert.

Albumine: Ovalbumin, Laktalbumin und Serumalbumin.

Globuline: Laktoglobulin, Serumglobulin, Thyroglobulin, Bence-Jones' Protein und die Pflanzenglobuline Amandin, Exzelsin, Edestin, Phykozyan und Phykoerythrin.

Prolamine: Gliadin und Zein.

Atmungsproteine: Myoglobin aus Ochsenherz, Kohlenmonoxyd-Hämoglobin aus Menschen- und Pferdeblut, Atmungsproteine aus dem Blut von Lampetra, Homarus vulgaris, Nephrops, Eledone moschata, Octopus, Rossia Owenii, Helix pomatia, Helix nemoralis, Planorbis corneus und Lumbricus.

Enzyme: Die folgenden Enzyme wurden studiert: Gelbes Ferment, Zytochrom C und Pepsin.

Außer obigen Stoffen wurde das Hormon Insulin untersucht.

Ovalbumin: Ovalbumin wurde aus Hühnereiern nach der Methode von Sörensen und Höyrup (1918) dargestellt. Das Globulin in dem Weiß der Eier wurde gefällt, indem das Eiweiß mit Ammoniumsulfat halb gesättigt wurde und das Globulin abzentrifugiert. Das p_H der Lösung wurde dann durch Zusatz von 0,2 n Schwefelsäure auf das Optimum für die Kristallisation eingestellt. Ungefähr 500—600 ccm Säure wurden zu 3500 ccm Eiweiß zugesetzt. Die Kristallisation begann nach einer Stunde. Wir ließen die Lösung drei Tage lang kristallisieren, wobei fortwährend gerührt wurde.

Die Kristalle wurden dann abzentrifugiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurden die Kristalle in Wasser aufgelöst und in der Kälte in Kollodiumbeuteln sieben Tage lang gegen destilliertes Wasser dialysiert.

Eine große Menge Globulin schied sich ab und wurde abzentrifugiert. Die Lösung wurde dann zwischen Pergamentmembranen gegen destilliertes Wasser elektrodialysiert, bis ihre Leitfähigkeit konstant wurde. Die Gesamtausbeute an Ovalbumin war 7 g. Die Stammlösung wurde in der Kälte in Gegenwart einer geringen Menge von

Toluol, um Bakterienwachstum zu verhindern, aufbewahrt.

Serumalbumin: Dieses Protein wurde von Kekwick (1938) dargestellt, der dem Verfasser etwas davon zur Verfügung stellte.

Die Pflanzenglobuline: Amandin, Exzelsin und Edestin.

Amandin ist ein Protein, das zusammen mit wasserlöslichen Proteinen in Mandeln vorkommt. Die Darstellungsmethode für dieses Protein war eine geringe Modifikation der Methode von Svedberg und Sjögren (1930).

Ein Kilogramm Kerne wurde in Wasser eingeweicht, bis die braune Schale begann sich loszulösen. Diese braunen Schalen wurden dann mit der Hand abgezogen und die Kerne in einem Fleischwolf zermahlen. Die Hauptmenge des Öles wurde in einer Presse entfernt und das zurückbleibende Mahlgut in 2 Litern 10proz. NaCl-Lösung suspendiert. Ein paar Tropfen Toluol wurden zur Verhinderung von Bakterienwachstum zugefügt und nachdem 24 Stunden lang kräftig gerührt worden war, wurde die Suspension durch ein Filtertuch filtriert, wobei ein milchigweißes Filtrat erhalten wurde. Die Hauptmenge des Fettes war nach der ersten Zentrifugierung beseitigt. Das Fett bildete einen dicken Kuchen auf der Lösung. Es wurde dann berechnet, wieviel Ammoniumsulfat zur Halbsättigung der Lösung nötig war. Diese Ammoniumsulfatmenge wurde dann langsam unter wiederholtem Zentrifugieren zugesetzt. Durch Erhöhung der Dichte der Lösung konnte die Fettemulsion vollständig abzentrifugiert werden, ohne daß dabei die Gefahr bestand, daß das Amandin durch das Ammoniumsulfat gefällt würde. Die Halbsättigung wurde vervollständigt, und das Amandin, das ausgefallen war, abzentrifugiert. Der Niederschlag wurde in halb gesättigter Ammoniumsulfatlösung suspendiert und dann wieder abzentrifugiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Zu dem Amandinbrei wurden ein paar Kubikzentimeter Wasser zugesetzt, um es zu suspendieren, und dann wurde er in Cellophanbeuteln gegen destilliertes Wasser dialysiert. Nachdem die Hauptmenge des Ammoniumsulfats beseitigt war, begann die Substanz auszufallen. Die Fällung wurde vervollständigt und das Amandin in einem Puffer (0,005 m Na_2HPO_4, 0,095 m KH_2PO_4 und 0,2 m NaCl; das p_H war 5,5) aufgelöst. Es wurde wieder gegen destilliertes Wasser dialysiert und das Amandin auskristallisiert. Die Kristalle wurden in 10proz. NaCl-Lösung aufgelöst und die Lösung in der Kälte in Gegenwart von Toluol als Konservierungsmittel aufbewahrt.

Exzelsin: Exzelsin kommt in Brasilnüssen vor. Es wurde isoliert und gereinigt nach der Vorschrift von Svedberg und Sjögren (1930).

Ein Kilogramm Nüsse wurde von den Schalen befreit und die Kerne in einem Fleischwolf zermahlen. Die ölige Masse wurde dann in einer Presse von der Hauptmenge ihres Öls befreit. Der Rückstand wog 250 g; diese wurden 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Toluol mit 1000 ccm 6proz. $(NH_4)_2SO_4$-Lösung verrührt. Die Lösung wurde dann durch ein Tuch filtriert, und die milchige Lösung zentrifugiert. Die Hauptmenge des Öls sammelte sich zu einem Kuchen auf der Lösung. Die Dichte der Lösung wurde in derselben Weise wie beim Amandin durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$-Kristallen erhöht; das Öl konnte ohne Schwierigkeit abzentrifugiert werden. Die dabei erhaltene klare Lösung wurde mit mehr Ammoniumsulfat behandelt, bis eine Konzentration von 60 Proz. erreicht war. Das ausgefallene Exzelsin wurde abzentrifugiert und dreimal mit 60proz. Ammoniumsulfatlösung gewaschen. Dann wurde es aufgelöst und wieder gefällt wie oben. Schließlich wurde es durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht und gegen destilliertes Wasser dialysiert. Während der Dialyse bildete sich ein kristalliner Niederschlag. Die Kristalle wurden in 10proz. NaCl-Lösung aufgelöst und in der Kälte aufbewahrt. Das auf diese Weise hergestellte Material schied sich langsam aus der Lösung ab. Es wurde gefunden, daß die hergestellten Präparate mehrere Monate in Lösung blieben, wenn zu Beginn die braunen Schalen um die Nüsse entfernt wurden.

Edestin: Edestin ist das in Hanfsamen vorkommende Protein. Die Darstellung geschah nach Svedberg und Stamm (1929).

Ein Kilogramm Hanfsamen wurde fein zermahlen und 12 Stunden lang mit 2000 ccm 10proz. NaCl- und 400 ccm 2proz. Na_2HPO_4-Lösung verrührt. Die Lösung wurde durch ein Tuch filtriert, zentrifugiert und lief dann wiederholt durch eine Sharples-Zentrifuge, bis die Lösung fast vollständig klar war. Hiernach wurde das gelöste Protein aus der Lösung abgeschieden, indem pro Volumen Lösung 3 Volumina destilliertes Wasser zugefügt wurden. Der Niederschlag wurde in einer Becherzentrifuge abzentrifugiert und mehrmals mit einer 2proz. NaCl-Lösung gewaschen. Schließlich wurde er in einer 10proz. NaCl-Lösung aufgelöst und in der Kälte bei Gegenwart von Toluol aufbewahrt.

Thyroglobulin: Eine Probe Thyroglobulin erhielten wir von Dr. H. Lundgren, der es nach folgender Methode darstellte. Schweineschilddrüse wurde in der Kälte über Nacht mit einer 1 proz. NaCl-Lösung extrahiert. Die Lösung wurde durch Zusatz von 0,01 m CH_3COOH auf $p_H = 5$ gebracht und der dabei gebildete Niederschlag abzentrifugiert. Das p_H der Lösung wurde durch Zusatz von 0,01 m NH_4OH auf $p_H = 6$ gebracht und bei diesem p_H das Protein durch 35 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ ausgefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, durch Zusatz von Wasser aufgelöst und in Cellophanbeuteln gegen 0,001 m NaCl dialysiert. Die Lösung wurde in Gegenwart von Toluol in der Kälte aufbewahrt.

Laktoglobulin: Dieses Protein kommt zusammen mit Kasein und den Albuminen in Kuhmilch vor.

Das bei dieser Untersuchung verwendete Präparat wurde von Palmer (1934) dargestellt.

Serumglobulin: Serumglobulin kommt zusammen mit Serumalbumin in den Blutsera vor.

Eine Methode, das Globulin vom Albumin zu trennen, ist von McFarlane (1935) beschrieben worden. Frisches Pferdeserum wurde mit Ammoniumsulfat halbsaturiert und 12 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und so gut wie möglich trocknen gelassen. Er wurde wieder mit Wasser aufgelöst und durch Halbsaturierung mit Ammoniumsulfat wieder gefällt. Das Auflösen und Wiederfällen wurde dreimal wiederholt. Schließlich wurde es gegen 0,4 m NaCl dialysiert, wobei die äußere Lösung des öfteren gewechselt wurde. Die Lösung wurde, nachdem sie frei von Sulfat-Ionen war, in der Kälte in Gegenwart von Toluol aufbewahrt.

Bence-Jones' Protein: Dieses Protein kommt bei gewissen Krankheiten, Myelomas und gewissen Knochenkrankheiten im menschlichen Urin vor.

Die hier verwendete Probe wurde von Professor Magnus-Lewy, Berlin, dargestellt und stammte von einem Fall von Myeloma.

Gliadin: Gliadin ist das alkohollösliche Protein des Weizenmehls. Als Darstellungsmethode wurde die von Haugaard und Johnson (1931) befolgt. Da das Material völlig polydispers ist, war es nötig, dasselbe zu fraktionieren.

Das Glutin, das zurückblieb, nachdem die Stärke aus dem Weizenmehl mit Wasser herausgewaschen worden war, besteht aus zwei Proteinen, Glutenin und Gliadin. Das Gliadin kann aus dem Glutin durch 60 Vol.-proz. Alkohol herausgelöst werden, wobei das Glutenin ungelöst bleibt.

Ein Kilogramm Weizenmehl wurde angeteigt und mit Leitungswasser gewaschen, bis das Waschwasser klar blieb. Die zurückbleibende Masse, das Glutin, wurde fein verteilt und mit einem Liter 60 Vol.-proz. Alkohol vermischt und auf diese Weise extrahiert, wobei die Lösung 3 Tage lang beständig gerührt wurde. Die Masse wurde zentrifugiert und die klare Lösung abgegossen und in einen Kühlschrank von 0° C gestellt. Hier entstand ein Niederschlag. Die Lösung wurde hiervon dekantiert und der Niederschlag aufbewahrt. Die Lösung wurde auf —10° C abgekühlt und 4 Tage lang bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei entstand eine zweite Fällung. Die restliche Lösung wurde dekantiert und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft.

Dieser Rückstand wurde in das fünffache Volumen 1 proz. NaCl-Lösung gegossen und kräftig geschüttelt. Der Niederschlag schied sich hierbei ab. Die NaCl-Lösung wurde durch Dekantieren abgetrennt. Der Schaum wurde gesammelt und der daraus erhaltene Niederschlag dreimal mit einer 0,1 proz. LiCl-Lösung ausgewaschen. Es wurde genügend 95 proz. Alkohol zu dem Gliadin zugesetzt, damit eine 60 Vol.-proz. Lösung entstand. Diese konzentrierte alkoholische Gliadin-Lösung wurde unter kräftigem Schütteln in das vierfache Volumen absoluten Alkohols gegossen. Dabei fiel das Gliadin aus. Der Niederschlag wurde durch absoluten Alkohol vom Wasser befreit und im Vakuum getrocknet.

Der bei —10° C gebildete Niederschlag wurde in entsprechender Weise wie oben behandelt. Die 0° C-Fraktion wurde in 60 vol.-proz. Alkohol aufgelöst und zwecks Fällung auf 0° C gebracht. Dies wurde solange wiederholt, bis die dekantierte Lösung beim Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht mehr klar wurde. Alle klaren Dekantierflüssigkeiten wurden zusammen eingedampft und der sirupartige Rückstand in derselben Weise wie die anderen Fraktionen behandelt.

Zein: Dieses Protein ist im Mais vorherrschend und wie das Gliadin polydispers. Um eine Vorstellung von den vorhandenen Molekülgrößen zu bekommen, war es nötig, das Protein zu fraktionieren. Indem wir das Maismehl einer ähnlichen Behandlung wie der beim Weizenmehl angewandten unterwarfen, konnten die Stärkekörnchen herausgewaschen werden, und das Zein konnte aus der Masse durch 70 gew.-proz. Alkohol herausgelöst werden. Durch Zusatz steigender Mengen reinen Wassers zu den alkoholischen Zeinlösungen wurden verschiedene Fraktionen mit wechselnden Eigenschaften ausgefällt [Watson, Arrhenius, Williams (1936)]. Herr

C. C. Watson, dem wir die verschiedenen Fraktionen verdanken, führte diese Fraktionierung aus. Es wurde gefunden, daß diese Fraktionierung reproduzierbar ist. Watson, Arrhenius und Williams (loc. cit.) konnten drei verschiedene in verschiedenen Alkoholkonzentrationen lösliche Fraktionen nachweisen. Bei der Diskussion der Diffusionskonstanten werden in dieser Arbeit einige Angaben über die Löslichkeit des Zeins gemacht. Diese Werte wurden von Herrn C. C. Watson gefunden, dem der Verfasser zu tiefstem Dank verpflichtet ist.

Kohlenmonoxyd-Hämoglobin: Es wurden zwei Proben von Kohlenmonoxyd-Hämoglobin untersucht. Die eine Probe wurde aus menschlichen Blutkörperchen gewonnen und die andere aus den Blutkörperchen von Pferden. Diese Substanzen wurden durch Dr. K. O. Pedersen bzw. Herrn K. Andersson beschafft. Das Hämoglobin wurde nach der Methode von Ettisch und Groscurth (1933) dargestellt.

Lampetra-Erythrokruorin: Das Atmungsprotein aus dem Blut von Lampetra wurde in ähnlicher Weise wie das Kohlenmonoxyd-Hämoglobin dargestellt. Das Blut wurde den Tieren entnommen und die roten Blutkörperchen abzentrifugiert. Das Serum wurde verworfen. Die Blutkörperchen wurden in 1proz. NaCl-Lösung suspendiert und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde verworfen. Nachdem dieser Prozeß mehrmals wiederholt worden war, wurden die Blutkörperchen in destilliertem Wasser suspendiert und in Kollodiumbeuteln 2 Tage lang dialysiert. Das Hämoglobin wurde auf diese Weise in Freiheit gesetzt. Nach 2 Tagen, während welcher Zeit das äußere destillierte Wasser beständig erneuert worden war, wurde die Substanz in einem Pauli-Elektrodialysator bis auf minimale Leitfähigkeit elektrodialysiert. Die Lösung wurde mit Kohlenmonoxyd gesättigt und in der Kälte aufbewahrt.

Myoglobin: Kristallines Myoglobin wurde nach dem von Theorell (1932) beschriebenen Verfahren aus Ochsenherz dargestellt.

Ein von Fettgeweben befreites Ochsenherz wurde in einem Fleischwolf zermahlen, in der halben Gewichtsmenge destillierten Wassers suspendiert und über Nacht in der Kälte bei 2 bis 4° C stehen gelassen. Das Fleisch wurde abzentrifugiert und die erhaltene Flüssigkeit mit 0,1 n NaOH neutralisiert (elektrometrische Titration). Die Lösung wurde mit 0,25 Volumen konzentrierter basischer Bleiazetatlösung versetzt. Diese Maßnahme fällte das Muskelglobulin, aber kein Myoglobin. Die Suspension wurde abzentrifugiert. Das überschüssige Bleiazetat wurde durch Zusatz von Na_3PO_4 entfernt, wobei das Blei als unlösliches $Pb_3(PO_4)_2$ ausfällt und abzentrifugiert wird. Die Lösung wurde durch weiteren Zusatz von Na_3PO_4 wieder auf den Neutralpunkt ($p_H = 7$) gebracht (elektrometrische Titration).

Der Extrakt wurde in Cellophanbeutel gefüllt und gegen neutrale gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lösung dialysiert. Auf diese Weise wurde das Volumen der Lösung auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens verringert. Als der Extrakt eine Dichte von 1,18 erreicht hatte, wurde das ausgefallene Albumin abzentrifugiert. Danach wurde die Lösung in gewissen Zeitabständen mit dem Fortschreiten der Dialyse wieder zentrifugiert. Diese Maßnahme war notwendig, um das noch in Lösung gebliebene Albumin zu entfernen. Schließlich wurde eine Lösung erhalten, die noch eine beträchtliche Menge Myoglobin, aber kein Albumin mehr enthielt. Eine geringe Menge von Natriumbisulfit wurde zugesetzt, um das meta-Myoglobin zu reduzieren. Die Dialyse gegen gesättigte Ammoniumsulfat-Lösung wurde in einer Kohlenmonoxyd-Atmosphäre fortgesetzt. Nachdem die Dialyse 24 Stunden gedauert hatte, kristallisierte das Myoglobin in hexagonalen Tafeln. Die Kristallisation wurde unter denselben Bedingungen wiederholt und die Kristalle schließlich in kohlenmonoxydgesättigtem Wasser aufgelöst und in einem Eisschrank aufbewahrt.

Andere Atmungsproteine: Die Hämozyanine kommen in Gegenwart von Salzen in dem Blut der verschiedenen Tiere vor und die Darstellung der beziehentlichen Hämozyanine ist eine verhältnismäßig leichte Angelegenheit. Das Blut wurde entnommen, wobei die Methode dazu von Tier zu Tier schwankte; im allgemeinen wurde das Blut durch Herzpunktion erhalten. Nachdem die gewünschte Blutmenge auf diese Weise erhalten worden war, wurden die anwesenden Bakterien abzentrifugiert oder durch Bakterienfilter abfiltriert. Das Blut wurde so sterilisiert, mit Sauerstoff gesättigt und in der Kälte aufbewahrt. Die anderen Atmungsproteine, Erythrokruorine genannt, wurden in derselben Weise erhalten.

Pepsin: Eine Probe Pepsin erhielten wir von Philpot (1935), der zu seiner Darstellung eine Modifizierung der Northrop'schen Methode benutzte [Northrop (1930)].

100 g Pepsin von Parke-Davis wurden in 100 ccm Wasser aufgelöst und 100 ccm n H_2SO_4 zugesetzt. Die Lösung wurde filtriert und dann tropfenweise unter mechanischer Rührung mit 200 ccm gesättigter $MgSO_4$-Lösung versetzt. Es

entstand ein Niederschlag, der auf einem Jenaer Glasfilter abfiltriert wurde. Der feuchte Niederschlag wurde in einem minimalen Volumen Azetatpuffer (0,105 m CH_3COOH, 0,05 m NaOH; $p_H = 4{,}6$) aufgelöst. Die Lösung wurde filtriert und bei Zimmertemperatur unter mechanischem Rühren kristallisieren gelassen. Die Kristallisation war nach 5 Tagen beendet. Um das Material umzukristallisieren, wurde es in einer minimalen Menge eines Puffers von der Zusammensetzung 1,05 m CH_3COOH, 0,5 m NaOH aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde das 0,45fache des Puffervolumens an n H_2SO_4 langsam zugesetzt. Diese Lösung wurde unter langsamem Rühren zwecks Kristallisation bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Kristallisation war nach 3 Tagen beendet.

Laktalbumin von Kekwick: Eine Probe Laktalbumin erhielten wir von Kekwick (unpubl.), der es aus Molken durch Dialyse durch Cellophanmembranen und Fällung mit Ammoniumsulfatlösungen isolierte.

Phykoerythrin und Phykozyan: Phykoerythrin und Phykozyan sind wohl definierte Proteine, die zusammen in gewissen Algen vorkommen. Phykoerythrin hat eine kräftige rote Farbe mit gelber Fluoreszenz und Phykozyan ist blau mit roter Fluoreszenz. Die zwei Proteine wurden von Kylin (1910) isoliert und in reinem Zustand erhalten.

Das Kylin'sche Verfahren wurde bei der Extraktion, Kristallisation und Trennung der beiden Proteine benutzt. Etwa 5 kg Ceramium rubrum-Algen wurden gesammelt, gut und sorgfältig mit Seewasser gewaschen, um sie von Fremdstoffen zu befreien und mit frischem Wasser bedeckt 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur belassen. Der so erhaltene gefärbte Extrakt wurde abzentrifugiert und durch Papierfilter, die die Hauptmenge der schleimigen Kohlehydrate zurückhielten, filtriert.

Der Extrakt wurde in Zeitabständen von 24 Stunden mit wachsenden Mengen festen $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, bis eine Konzentration von 20 g/100 ccm Lösung erreicht war. Die ersten Fraktionen, die sich abschieden, enthielten die Hauptmenge des Phykoerythrin. Das so erhaltene Phykoerythrin wurde durch viermaliges Umkristallisieren gereinigt. Die Kristalle wurden schließlich in einem Azetatpuffer vom $p_H = 5{,}4$ aufgelöst.

Das Phykozyan begann auszukristallisieren, wenn die $(NH_4)_2SO_4$-Konzentration 18 g/100 ccm Lösung betrug. Es wurde in Zeitabständen von 24 Stunden soviel $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt, daß die Konzentration jedesmal um 1 Proz. stieg. Die nacheinander abgeschiedenen kristallinen Niederschläge wurden getrennt aufgehoben. Wenn die Ammoniumsulfatkonzentration 25 Proz. erreichte, war die Kristallisation beendet. Da die Löslichkeit in Wasser beim Phykoerythrin größer als beim Phykozyan ist, wurde diese Trennungsmethode angewandt, um reine Kristalle von Phykozyan zu erhalten. Die Mischung von Phykozyan und Phykoerythrin wurde mit destilliertem Wasser versetzt und die Mischung sofort zentrifugiert. Die größeren Phykozyan-Kristalle sanken auf den Boden des Gefäßes, die ungelösten Phykoerythrin-Kristalle bildeten eine Schicht über dem Phykozyan. Durch mehrmalige Anwendung dieses Prozesses wurde praktisch reines Phykozyan erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren ergab ein reines Material. Die schließlich erhaltenen Kristalle wurden in einem Azetatpuffer vom $p_H = 5{,}4$ gelöst und in der Kälte aufbewahrt.

Messung der Diffusionskonstanten von Proteinen in Elektrolytlösungen und in Puffern wechselnder Azidität.

Auf den folgenden Seiten sind die Ergebnisse der Diffusionsversuche an verschiedenen Proteinen wiedergegeben. Es wurde gefunden, daß eine Korrektion für den Beginn des Diffusionsversuches nicht nötig war, wenn die Berührungsgrenze mit Sorgfalt gebildet wurde. Die Diffusionszeiten wurden bei den verschiedenen Versuchen von dem Augenblick an gemessen, wo im Falle der Makroglasapparatur der Hahn geöffnet wurde, oder wo im Falle der Mikroedelstahlapparatur der Schieber herausgezogen wurde.

In der Regel wurden die Diffusionskonstanten immer nach der gleichen Formel, Gleichung (6), berechnet, soweit es nicht anders angegeben ist. Gleichung (6) hat den Vorteil, daß sie viel konstantere Werte als die anderen Gleichungen gibt (vgl. die Ergebnisse von Ovalbumin und Hämoglobin). In den Fällen, wo inhomogene Eiweißlösungen untersucht wurden, wurde Gleichung (4) verwendet.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die Diffusionskonstanten bezüglich der Viskositäten der Lösungsmittel auf die Diffusion in reinem Wasser bei 20° C korrigiert [Gleichung (9)]. Die korrigierten Werte sind die in den Tabellen fettgedruckten. D bedeutet die aus Gleichung (4) berechnete Diffusionskonstante, D_μ die aus Gleichung (6) und D_A die aus Gleichung (3).

In einigen Fällen ließ sich zeigen, daß eine Dialyse der Eiweißlösungen gegen ihre Puffer vor Beginn der Untersuchungen nicht nötig war. Es

konnte kein Unterschied in den Ergebnissen als Folge einer derartigen Behandlung festgestellt werden. In Fällen, wo die Eiweißlösungen unbekannte Mengen von Salz enthielten, wurde die Dialyse als notwendige Maßnahme befunden.

Die Diffusion von menschlichem CO-Hämoglobin.

Tabelle III A—F enthält die Untersuchungsergebnisse von verschiedenen Konzentrationen an CO-Hämoglobin. Der benutzte Puffer war:

Tabelle III.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Sek.	Fläche cm²	Höhe cm	$(l-b/l)^2$	$D_A \cdot 10^7$ cm²/sec	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 3,8	86400	536,0	47,6	0,9137	6,84	6,84
	97200	541,8	44,5	0,9137	7,00	6,66
	158400	524,4	35,6	0,9137	6,40	6,66
	180000	539,4	33,6	0,9137	6,66	6,76
					Mittel:	6,73
						6,83 *)
B. 2,8	57600	391,0	42,2	0,9137	6,94	6,86
	86400	395,0	34,4	0,9137	7,00	6,71
	100800	399,0	32,7	0,9137	6,43	6,89
	144000	400,0	27,4	0,9137	6,90	6,70
	172800	396,4	25,0	0,9137	6,77	6,71
					Mittel:	6,77
						6,90*)
C. 0,82	86800	112,5	9,9	0,9137	7,02	6,87
	100800	118,0	9,4	0,9137	7,30	6,74
	115200	120,0	9,1	0,9137	7,00	6,81
	172800	114,0	7,2	0,9137	6,73	6,66
					Mittel:	6,77
						6,90*)
D. 0,4	68400	143,5	13,6	0,8433	6,98	7,29
	86400	144,2	12,0	0,8433	7,16	7,25
	144000	143,0	9,5	0,8433	6,76	7,00
	154800	140,0	8,8	0,8433	7,00	7,25
					Mittel:	7,19
						7,34*)

Konz. g/100 ccm	Zeit in Sek.	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
E. 0,2	32400	7,65
	86400	7,31
	97200	7,38
	129600	7,21
	Mittel:	7,39
		7,54*)

F. Diffusion von 2proz. gegen 1proz. CO-Hämoglobin-Lösung.

	Zeit in Sek.	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
F.	61200	6,90
	72000	6,87
	86400	6,88
	129600	6,78
	Mittel:	6,85
		6,98*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Tabelle IV.

Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 1	7,75	6,95
	20,0	6,80
	30,0	6,88
	43,5	6,60
	Mittel:	6,81
		7,09*)
B. 0,58	24	6,99
	45	6,85
	Mittel:	6,92
		7,20*)
C. 0,38	12	7,60
	24	7,40
	Mittel:	7,50
		7,81*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

0,0085 m Na_2HPO_4; 0,014 m KH_2PO_4; 0,10 m NaCl; $p_H = 6{,}5$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}02$.

Es wurde eine Diffusionskurve mit der Normalkurve verglichen, es konnte aber keine Abweichung festgestellt werden (Fig. 6).

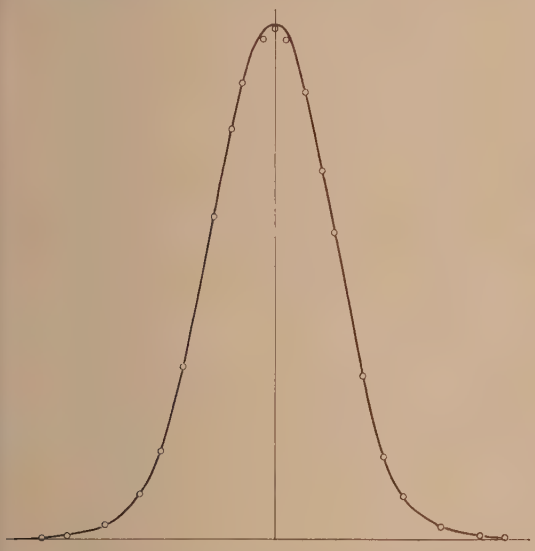


Fig. 6. Kurve des Diffusionsgradienten von menschlichem Hämoglobin. Die Kreise geben die ideale Verteilungskurve und die voll ausgezogene Linie die Meßkurve an.

Diffusion von Pferde-CO-Hämoglobin.

In Tabelle IV A—C sind die Versuchsergebnisse bei verschiedenen Konzentrationen von Pferde-CO-Hämoglobin angegeben. Der verwendete Puffer war:

0,034 m Na_2HPO_4; 0,006 m KH_2PO_4; 0,2 m NaCl; $p_H = 7{,}5$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}041$.

Aus den obigen zwei Tabellen ist ersichtlich, daß die Diffusionskonstanten der Hämoglobine aus Menschen- und Pferdeblut beim Verdünnen zunehmen. Falls die Zunahme der Diffusionskonstanten beim Verdünnen einer Dissoziation der Eiweißmoleküle zuzuschreiben wäre, müßten wir einen Abfall der Sedimentationskonstanten beim Verdünnen beobachten. Dieser Effekt ist tatsächlich von Dr. Pedersen und Herrn Andersson in diesem Laboratorium (unpubl.) am Hämoglobin beobachtet worden. Zusammen mit den hier erwähnten Ergebnissen muß geschlossen werden, daß CO-Hämoglobin beim Verdünnen dissoziiert; siehe auch Tiselius und Gross (loc. cit.).

Die Dissoziation kann jedoch auch bei höheren Konzentrationen stattfinden, wenn große Salzkonzentrationen zugegen sind (Andersson [unpubl.]), oder in Harnstoff- und Amidlösungen, wie es von Steinhardt (1936, 1938) beobachtet wurde.

Ein Diffusionsversuch mit Pferdehämoglobin in hoher Salzkonzentration wurde ausgeführt. Tabelle V gibt die Resultate wieder. Die benutzte Lösung war:

4,0 m NaCl; 0,002 m KH_2PO_4; 0,038 m Na_2HPO_4; $p_H = 7{,}5$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}656$.

Tabelle V.

Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
1	12	5,08
	24	4,98
	36	4,60
		Mittel: 5,03
		8,33*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des CO-Hämoglobins von Lampetra.

In Tabelle VI sind die Resultate eines Diffusionsversuches mit dem Hämoglobin von Lampetra angegeben. Das Protein diffundierte in den folgenden Puffer:

0,02 m KH_2PO_4; 0,2 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; $p_H = 6{,}70$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}028$.

Tabelle VI.

Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,32	6,5	10,30
	17,33	10,44
		Mittel: 10,37
		10,65*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Änderung der Diffusionskonstanten mit der Konzentration ist in einem späteren Abschnitt angegeben.

Diffusion von Myoglobin.

In Tabelle VII sind die Ergebnisse angegeben, wenn Myoglobin in den folgenden Puffer diffundierte:

0,028 m Na_2HPO_4; 0,012 m KH_2PO_4; 0,20 m NaCl; $p_H = 7{,}1$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}04$.

Tabelle VII.

Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,4	6	10,70
	8,5	10,85
	18,75	10,93
		Mittel: 10,83
		11,26*)
0,35	9,25	10,76
	20,5	10,85
		Mittel: 10,81
		11,24*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des Phykoerythrins von Ceramium rubrum.

In Tabelle VIII sind die Ergebnisse der Diffusion von Phykoerythrin in den folgenden Puffer wiedergegeben:

0,01 m KH_2PO_4; 0,01 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,67. Viskositätskorrektur η/η_0=1,033.

Tabelle VIII.

Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,4	12	3,90
	21	3,93
	41	3,96
		Mittel: 3,93
		4,06 *)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des Phykozyans von Ceramium rubrum.

In Tabelle IX sind die Ergebnisse wiedergegeben, wenn Phykozyan in die folgenden Puffer diffundierte:

A. 0,005 m CH_3COOH; 0,015 m $NaOOCCH_3$; 0,2 m NaCl; $p_H = 5$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}027$.

B. 0,01 m CH_3COOH; 0,03 m $NaOOCCH_3$; 0,2 m NaCl; $p_H = 5$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}03$.

C. 0,035 m Na_2HPO_4; 0,005 m KH_2PO_4; 0,2 m NaCl; $p_H = 7{,}5$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}04$.

Das Phykozyan bei $p_H = 7{,}5$ erwies sich als ungleichmäßig. Es bestand aus schnell und langsam diffundierenden Anteilen. Trotzdem war es möglich, die Diffusionskurven durch Gleichung (4) zu analysieren und eine zuverlässige Diffusionskonstante für den leichtesten Anteil zu erhalten, da offenbar ein großer Unterschied zwischen der Diffusionskonstanten des leichteren und schweren Anteils bestand. In Fig. 7 ist eine Diffusionskurve, die bei der Diffusion von Phykozyan in einen Puffer von $p_H = 7{,}5$ erhalten wurde, dargestellt.

Tabelle IX.

Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 0,2	7,33	4,08
	17,50	4,06
	23,50	4,06
	41,50	4,08
		Mittel: 4,07
		4,18*)
B. 0,2	11,50	4,16
	22,08	4,00
	32,00	4,00
	45,50	4,03
Unter Weglassung des ersten Wertes:		
		Mittel: 4,01
		4,13*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

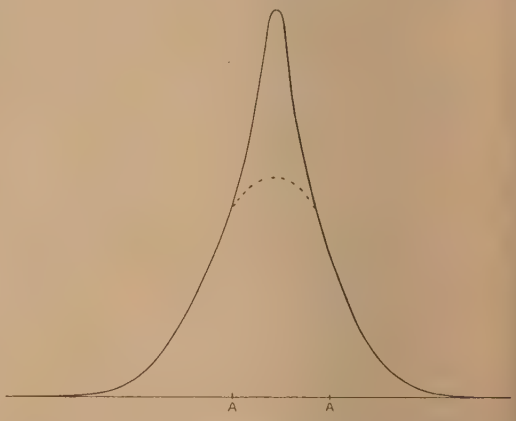


Fig. 7. Kurve des Diffusionsgradienten von Phykozyan bei $p_H = 7{,}5$. Die gestrichelte Linie gibt die Gradientenkurve für die schneller beweglichen Moleküle an.

Die aus Gleichung (4) berechnete Diffusionskonstante blieb von $x = A$ an konstant. Durch Analysieren verschiedener Kurven wurden die in Tabelle X enthaltenen Werte erhalten.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß wir das Phykozyan in Lösungen verschiedener Alkalität diffundieren ließen; aber der Bestandteil mit der niedrigeren Diffusionskonstanten wurde in jedem Falle beobachtet.

Tabelle X.

Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,2	22,0	4,40
	35,5	4,49
	45,5	4,35
	Mittel:	4,41
		4,58*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion von Serum-Albumin.

Tabelle XI A—C gibt die Ergebnisse der Untersuchungen an verschiedenen Konzentrationen von Pferde-Serum-Albumin. Der benutzte Puffer war:

0,0375 m $NaOOCCH_3$; 0,0125 m CH_3COOH; 0,20 m NaCl; $p_H = 4{,}8$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}033$.

Tabelle XI.

	Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A.	1,44	9	5,80
		24	5,80
		29	5,78
		Mittel:	5,79
			5,98*)
B.	0,7	10	6,04
		22	6,08
		31	6,05
		Mittel:	6,06
			6,26*)
C.	0,7	21,5	6,05
		46	5,90
		Mittel:	5,97
			6,17*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des Laktalbumins von Kekwick:

In Tabelle XII sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Laktalbumin angegeben. Das Protein diffundierte in den folgenden Puffer:

Tabelle XII.

Konzentration g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,7	9	10,34
	12	10,35
	24	10,21
	Mittel:	10,30
		10,57*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

0,0375 m $NaOOCCH_3$; 0,0125 m CH_3COOH; 0,1 m NaCl; $p_H = 4{,}8$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}026$.

Diffusion von Ovalbumin.

In Tabelle XIII A—E sind die Ergebnisse wiedergegeben, wenn Ovalbumin von verschiedenen Konzentrationen diffundierte. Die Diffusionskonstanten wurden hier nach zwei verschiedenen Formeln, Gleichung (6) und Gleichung (3), berechnet. D_A steht für die Diffusionskonstante aus der Fläche und $D\mu$ für die Diffusionskonstante aus dem Abstand zwischen den Beugungspunkten. Der benutzte Puffer war:

0,02 m $NaOOCCH_3$; 0,02 m CH_3COOH; 0,2 m NaCl; $p_H = 4{,}6$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}028$.

In Fig. 8 ist die normale Verteilungskurve mit der Diffusionskurve, die bei einer Belichtung nach 24 Stunden erhalten wurde, verglichen (Tabelle XIII D). Bis auf kleine Versuchsfehler sind Abweichungen nicht beobachtbar.

Diffusion von Zein.

Rohes Zein besteht aus Molekülen verschiedener Größe [Williams, Arrhenius, Watson (1936)]. Durch Auflösen des Zeins in 70 gew.-proz. Äthylalkohol und durch fraktionierte Fällung durch Zusatz wachsender Mengen reinen Wassers fanden die oben erwähnten Autoren, daß das Zein in drei deutliche Fraktionen aufgeteilt werden konnte. In Fig. 9 ist eine Kurve gezeichnet, die die Beziehung zwischen der Alkoholkonzentration und der gesamten gelösten Zeinmenge wiedergibt. Die Werte erhielten wir von Herrn C. C. Watson.

Watson, Arrhenius und Williams (loc. cit.) fanden, daß die Sedimentationskonstante des in den Grenzen von 50- und 60proz. Alkohol löslichen Zeins etwa $3{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm/sec betrug. Die zwischen 45 und 50 Proz. Alkohol lösliche Fraktion hat eine Sedimentationskonstante von etwa $1{,}9 \cdot 10^{-13}$ cm/sec und die in dem Gebiet von 35 bis 45 Proz. Alkohol lösliche hat eine Sedimentationskonstante von $1{,}63 \cdot 10^{-13}$ cm/sec. Es wurden auch definierte Unterschiede in den Diffusionskonstanten dieser Fraktionen gefunden. Die Angaben über die Diffusionskonstanten sind unten aufgeführt.

Die in den Grenzen von 50 bis 60 Proz. Alkoholkonzentration lösliche Fraktion zeigte eine ungleichförmige Diffusion.

Tabelle XIII.

	Konz. g/100 ccm	Zeit in Sek.	Fläche cm²	H_{max} cm	$(l—b/l)^2$	$D_A \cdot 10^7$cm²/sec	$D_\mu \cdot 10^7$cm²/sec
A.	1,4	86400	195,4	16,3	0,911	7,67	7,50
		115200	195,2	14,3	0,911	7,50	7,50
		129600	194,0	13,4	0,911	7,55	7,34
						Mittel:	7,44
							7,64*)
B.	0,91	21600	189,8	29,8	0,871	8,30	7,58
		29700	186,1	25,9	0,871	7,49	7,41
		43200	187,2	21,6	0,871	7,89	7,50
						Mittel:	7,50
							7,71*)
C.	0,88	28800	182,9	25,2	0,871	7,06	7,72
		43200	180,0	20,8	0,871	7,58	7,35
		86400	188,7	14,95	0,871	8,17	7,66
		115200	180,0	12,9	0,871	7,50	7,46
		172800	182,5	10,4	0,871	7,46	7,55
						Mittel:	7,55
							7,76*)
D.	0,83	79200	170,0	14,35	0,871	7,75	7,61
		86400	170,0	14,0	0,871	7,43	7,43
						Mittel:	7,52
							7,73*)
E.	0,7	28800	168,2	23,3	0,871	7,66	7,57
		86400	162,9	13,6	0,871	7,28	7,42
		115200	161,6	11,7	0,871	7,30	7,52
						Mittel:	7,50
							7,71*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

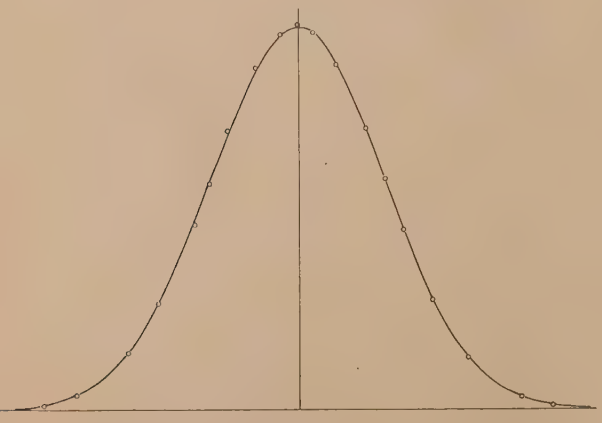


Fig. 8. Kurve des Diffusionsgradienten für Ovalbumin. Die Kreise geben die ideale Verteilung an. Die Abszissenachse gibt die Richtung des Diffusionsprozesses.

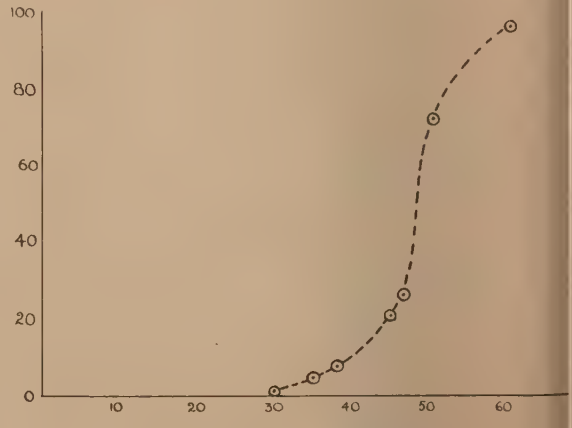


Fig. 9. Beziehung zwischen der gelösten Zeinmenge und der Alkoholkonzentration des Lösungsmittels.

In Tabelle XIV sind die Ergebnisse aus der Analyse einer Kurve, die durch Belichtung nach 55 Stunden Diffusionszeit erhalten wurden, angegeben. Die Kurve wurde mit Hilfe der Gleichung (5) analysiert. Die Grundlinie der Kurve wurde in gleiche Teile geteilt. Als Lösungsmittel diente 60 gew.-proz. Alkohol und 0,1 m KCl. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 2{,}63$.

Tabelle XIV.

Konzen. g/100 ccm	x_1 cm	H_{max} cm	H_1 cm	$D \cdot 10^7$ cm²/sec
0,7	9	22,8	—	—
	8		—	—
	7		0,6	1,4
	6		1,5	1,34
	5		2,9	1,37
	4		6,2	1,02
	3		8,7	0,64
	2		14,1	0,55
	1		19,5	0,49

Um die der Diffusion im Wasser entsprechenden Diffusionskonstanten zu erhalten, müssen die obigen Diffusionskonstanten mit 2,63, der relativen Viskosität des Lösungsmittels, multipliziert werden. Die in dem Alkoholkonzentrationsgebiet von 45 bis 50 Proz. lösliche Fraktion, d. h. die Hauptfraktion des Zeins, zeigt gleichfalls eine ungleichmäßige Diffusion.

In Tabelle XV sind die Ergebnisse aus der Analyse einer Diffusionskurve mit Hilfe von Gleichung (4) angegeben.

Tabelle XV.

Lösungsmittel: 65proz. Alkohol. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 2{,}52$. Zeit: 120 Stunden. Konzentration: 1 Proz.

x_1 cm	x_2 cm	H_1 cm	H_2 cm	$D \cdot 10^7$ cm²/sec
12,85	10,85	0,3	0,9	1,61
10,85	8,85	0,9	2,05	1,63
8,85	7,35	2,05	3,5	1,46
7,35	5,85	3,5	5,5	1,38
5,85	4,85	5,5	7,35	1,11
4,85	3,85	7,35	9,15	1,18

Die Diffusionskonstanten aus obiger Tabelle müssen mit 2,52 multipliziert werden, um sie auf die Viskosität des Lösungsmittels umzurechnen.

Die Zeinfraktion, die sich als einigermaßen gleichmäßig in bezug auf Teilchengröße erwies, war die Fraktion, die zwischen 25 und 40 Proz. Alkohol ausfiel.

In Tabelle XVI sind die Werte angegeben, die bei der Analyse der Kurve nach 79 Stunden mit Hilfe von Gleichung (4) gefunden wurden.

Tabelle XVI.

Konzentration: 1 Proz. Lösungsmittel: 60 gew.-proz. Alkohol und 0,1 m KCl. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 2{,}63$. Zeit: 79 Stunden.

x_1 cm	x_2 cm	H_1 cm	H_2 cm	$D \cdot 10^7$ cm²/sec
8,27	7,27	0,9	1,7	2,28
7,27	6,27	1,7	3,0	2,21
6,27	5,27	3,0	5,0	2,10
5,27	4,27	5,0	7,8	1,99
4,27	3,27	7,8	11,35	1,87
3,27	2,27	11,35	15,0	1,85
2,27	1,27	15,0	18,1	1,76
			Mittel:	2,01
				5,28*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

In Fig. 1 ist die normale Verteilungskurve zusammen mit der Diffusionskurve gezeichnet, wie es auf Seite 151 beschrieben wurde.

Aus dem Abweichen von der Normalkurve ist klar zu ersehen, daß diese Fraktion nicht ganz gleichmäßig ist.

Zum Schlusse sei festgestellt, daß die zwischen 50 und 60 Proz. Alkohol gefällte Zein-Fraktion Bestandteile mit Diffusionskonstanten von der Größenordnung $1{,}30 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec und $3{,}68 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec (korrigiert auf die Viskosität des Lösungsmittels) enthält. Die zwischen 45 und 50 Proz. Alkohol gefällte Fraktion enthält eine Substanz mit der Diffusionskonstanten $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec und eine von der Größenordnung $4 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Die zwischen 35 und 45 Proz. Alkohol gefällte Zein-Fraktion enthält einen Bestandteil mit einer Diffusionskonstanten von der Größenordnung $4{,}6 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec und einen leichteren Anteil mit der Diffusionskonstanten $6 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec. Die Anschauung von Watson, Arrhenius und Williams (loc. cit.), daß das Zein aus drei Molekülarten von verschiedenen Sedimentationskonstanten besteht, sind durch die Diffusion nicht bestätigt worden, da es den Anschein hat, als ob die Diffusionskonstanten kontinuierlich von dem Werte $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec bis zum Werte $6 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec ansteigt.

Die Diffusion von Gliadin.

Wie das Zein, so ist auch das rohe Gliadin, das man erhält, indem man das alkohollösliche Protein im Glutin aus Weizenmehl extrahiert, polydispers. Das Protein wurde fraktioniert, und es wurden Proben mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften erhalten (Haugaard, Johnson, loc. cit.).

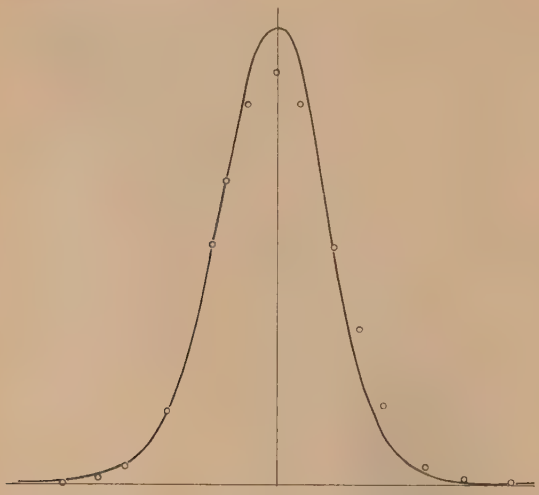


Fig. 10. Kurve des Diffusionsgradienten für rohes Gliadin.

Fig. 11. Kurve des Diffusionsgradienten für die Gliadinfraktion von 0° C.

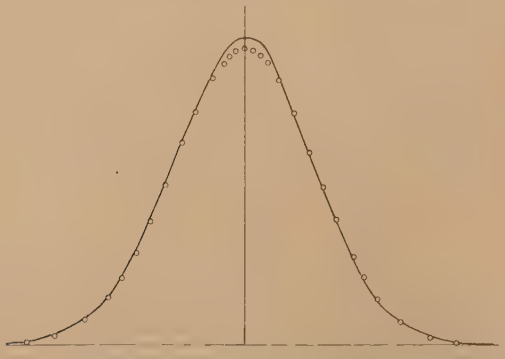


Fig. 12. Kurve des Diffusionsgradienten für die Gliadinfraktion von — 10° C.

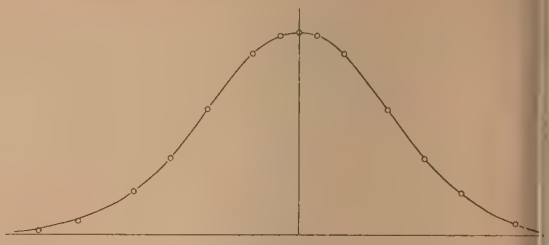


Fig. 13. Kurve des Diffusionsgradienten für das bei — 10° C in Lösung bleibende Gliadin.

Das rohe Gliadin ist sehr ungleichmäßig: Das ist klar zu sehen, wenn man die Diffusionskurve mit der Normalkurve vergleicht. In Fig. 10 ist die Normalkurve mit einer Kurve verglichen, die aus einem Versuch mit einer 0,6proz. Gliadinlösung in 60 vol.-proz. Alkohol stammt. Die Diffusionskonstante der Normalkurve ergab einen Wert von $6{,}04 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec, wenn auf die Viskosität des Lösungsmittels korrigiert wurde.

Der bei 0° C gebildete Niederschlag ist ebenfalls sehr ungleichförmig. Vgl. Fig. 11. Eine 0,61proz. Lösung in 60 vol.-proz. Alkohol ergab eine Diffusionskonstante von $4{,}96 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Die bei — 10° C ausgefallene Fraktion gab eine gleichförmigere Verteilungskurve. Vgl. Fig. 12. Die normale Diffusionskonstante dieser Probe in einer 0,61proz. Lösung war $5{,}85 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Die nach der Entfernung der — 10° C-Fraktion zurückbleibende klare Lösung müßte nach Krejci und Svedberg (1935) die gleichmäßigste sein. Bei der Diffusion konnte nicht die geringste Spur einer Ungleichmäßigkeit entdeckt werden. In Tabelle XVII sind die Ergebnisse einer Untersuchung angegeben. Vgl. auch Fig. 13.

Tabelle XVII.

Lösungsmittel: 60 vol.-proz. Alkohol und 0,1 n NaCl. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 2{,}79$.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,6	49	2,4
	73	2,35
		Mittel: 2,38
		6,63*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Diffusionskonstante aus der Normalkurve ergab einen Wert von $6{,}72 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Diffusion von Amandin.

Tabelle XVIII A—C gibt die Ergebnisse von Versuchen mit Amandin in verschiedenen Kon-

zentrationen. Protein A und B diffundierten in den folgenden Puffer:

0,005 m Na_2HPO_4; 0,095 m KH_2PO_4; 0,20 m NaCl; $p_H = 5{,}5$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}047$. Die Temperatur betrug 21° C.

Tabelle XVIII.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7 cm^2/sec$
A. 1	24	3,75
	48	3,52
	69	3,56
Unter Auslassung des ersten Wertes:	Mittel:	3,54
		3,61*)
B. 0,37	27,5	3,60
	44	3,58
	55	3,51
	68	3,53
	Mittel:	3,55
		3,62*)
Lösungsmittel: 0,2 m NaCl; Temp.: 20° C		
C.**) 0,86	20,75	3,56
	45	3,55
	Mittel:	3,55
		3,62*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.
**) Versuch C wurde unabhängig von A und B mit einem anderen Präparat ausgeführt.

Diffusion von Exzelsin.

In Tabelle XIX A—C sind die Ergebnisse von Versuchen mit Excelsin bei verschiedenen Konzentrationen angegeben. Bei A und B war das Lösungsmittel 0,862 m NaCl. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}078$.

Tabelle XIX.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7 cm^2/sec$
A. 0,5	24	3,94
	48	4,01
	71	3,90
	Mittel:	3,95
		4,26*)
B. 1,0	19	4,02
	48,25	4,04
	72	3,97
	Mittel:	4,01
		4,32*)
Lösungsmittel: 1,024 m NaCl; Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}094$.		
C. 1,2	23	3,88
	36	3,83
	50	3,90
	Mittel:	3,87
		4,23*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion von Edestin.

In Tabelle XX sind die Ergebnisse eines Versuches mit Edestin angegeben. Das Protein diffundierte in 1,726 m NaCl. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}16$.

Tabelle XX.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7 cm^2/sec$
0,88	24	3,46
	30	3,47
	48	3,31
	72	3,32
	Mittel:	3,39
		3,93*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Normalkurve von 72 Stunden gab eine Diffusionskonstante von 3,40, die nach der Korrektur für die Viskosität 3,94 betrug.

Es ist aus den obigen Werten ersichtlich, daß in der Diffusionskonstanten ein Anstieg von wenigen Prozenten mit der Zeit auftritt. Das ist auch zu erwarten, da das Edestin ein ziemlich instabiles Protein ist, das rasch entartet.

Diffusion von Bence-Jones' Protein.

In Tabelle XXI sind die Ergebnisse eines Versuches mit Bence-Jones' Protein angegeben. Das Protein diffundierte in den folgenden Puffer:

0,04 m Na_2HPO_4; 0,02 m KH_2PO_4; 0,20 m NaCl; $p_H = 7$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}044$.

Tabelle XXI.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7 cm^2/sec$
1	8	6,98
	19,5	7,10
	31	7,00
	43	7,00
	Mittel:	7,02
		7,33*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Kurve aus Belichtung 31 zeigt nicht die geringste Abweichung von der Normalkurve.

Diffusion von Serum-Globulin.

Wie schon zuvor festgestellt wurde, ist das Serum-Globulin inhomogen. Die hier untersuchte Probe hatte eine Hauptkomponente mit der Sedimentationskonstanten $7{,}1 \cdot 10^{-13}$ cm/sec. Außerdem waren darin noch zwei weitere Komponenten mit höheren Sedimentationskonstanten

in geringerem Betrag enthalten. Bei der Analyse der Kurve in verschiedenen Abständen von der Anfangsgrenze wurde ein Gebiet gefunden, wo die Diffusionskonstante, wie sie aus der Kurve bestimmt wird, konstant bleibt.

Die Analyse wurde mit Hilfe der Gleichung (4) ausgeführt. Tabelle XXII gibt die Ergebnisse.

Das Lösungsmittel war 0,2 m NaCl. Temperatur 22° C. Gesamtkorrektur 0,965.

Tabelle XXII.

Zeit: 29 Std., G=380,3/399,0. $[(l—b)/l]^2$=0,8505.

Konz. g/100 ccm	x_2 cm	x_1 cm	H_2 cm	H_1 cm	$D \cdot 10^7$ cm²/sec
1	3,45	3,85	13	11	3,90
	3,85	4,25	11	9	3,63
	4,25	4,70	9	7	3,83
	4,7	5,30	7	5	4,00
	5,35	6,15	5	3	4,27
	6,15	6,75	3	2	4,28
	6,75	7,65	2	1	4,20

Das Mittel aus den drei letzten Werten ist 4,25.

Auf Viskosität und Temperatur korrigiert erhalten wir **4,10**.

Die Änderung der Diffusionskonstanten von Serum-Globulin mit der Konzentration ist in einem späteren Abschnitt angegeben.

Diffusion von Laktoglobulin.

In Tabelle XXIII A—E sind die Ergebnisse der Diffusion von Laktoglobulin in Puffer von verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen wiedergegeben. Die benutzten Puffer waren:

A. 0,0375 m $NaOOCCH_3$; 0,0125 m CH_3COOH, 0,2 m NaCl; p_H=4,8. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,033.

B. 0,001 m Na_2HPO_4; 0,019 m KH_2PO_4; 0,2 m NaCl; p_H = 5,4. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,025.

C. und D. 0,0375 m KH_2PO_4; 0,0125 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H = 6,25. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,037.

E. 0,02 m Na_2CO_3; 0,02 m $Na_2B_4O_7$; 0,2 m NaCl; p_H=9,5. Viskositätskorrektur η/η_0=1,046.

Diffusion von Thyroglobulin.

In Tabelle XXIV sind die Ergebnisse einer Untersuchung von Thyroglobulin angegeben. Das Protein diffundierte in den folgenden Puffer:

0,02 m KH_2PO_4; 0,02 m Na_2HPO_4; 0,20 m NaCl; p_H=6,7. Viskositätskorrektur η/η_0=1,036.

Bei diesem Versuch wurde ein Präparat verwendet, das in der Ultrazentrifuge als homogen befunden wurde, das aber offenbar außer der Komponente mit der Sedimentationskonstanten $19{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm/sec eine geringe Menge eines sehr schweren Bestandteiles enthielt. Der letztere diffundierte während der Versuchszeit nicht viel. Die Diffusionskonstanten wurden mit Hilfe der Gleichung (4) ermittelt. Die Diffusionskonstante war über ein weites Gebiet von der Ausgangsgrenze aus konstant.

Tabelle XXIII.

Konz. g/100 ccm		Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A.	1	11,25	6,97
		17,25	6,95
		35	6,95
			Mittel: 6,95
			7,18*)
B.	1	17	6,91
		24	6,86
		30	7,00
			Mittel: 6,93
			7,10*)
C.	1	11,42	7,01
		28	6,94
			Mittel: 6,97
			7,23*)
D.	0,4	16	6,96
		21,16	7,14
		36,16	6,92
			Mittel: 7,01
			7,27*)
E.	0,7	20	6,46
		27	6,50
			Mittel: 6,48
			6,78*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Tabelle XXIV.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D \cdot 10^7$ cm²/sec
0,7	28,25	2,59
	39,25	2,53
	48,25	2,56
		Mittel: 2,56
		2,65*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des gelben Ferments.

In Tabelle XXV sind die Ergebnisse eines Versuches mit dem gelben Ferment angegeben. Der benutzte Puffer war:

0,071 m KH_2PO_4; 0,01 m Na_2HPO_4; 0,1 m NaCl; p_H=5,86. Viskositätskorrektur η/η_0=1,035.

Tabelle XXV.

Konz. g/100ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
1	17	6,07
	27	6,01
	41	6,13
		Mittel: 6,07
		6,28*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Normalkurve von Belichtung 27 wurde gezeichnet, es wurde aber keine Abweichung gefunden.

Diffusion von Zytochrom C.

In Tabelle XXVI sind die Ergebnisse einer Messung an Zytochrom C angegeben. Der benutzte Puffer war:

0,02 m KH_2PO_4; 0,03 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=7. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,04.

Tabelle XXVI.

Konz. g/100ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,5	12,25	9,71
	16,25	9,63
	24	9,74
		Mittel: 9,70
		10,11*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion von Pepsin.

In Tabelle XXVII A—G sind die Diffusionskonstanten von Pepsin angegeben. Das Pepsin diffundierte in Lösungen von verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen. Die folgenden Puffer wurden verwendet:

A. 0,09 m KCl; 0,01 m HCl; p_H = 2,07. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,009.

B. 0,05 m $CH_2ClCOONa$; 0,2 m NaCl; 0,0445 m $H(Ac)CH_2ClCOOH$; p_H = 2,89. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,045.

C. 0,098 m $NaOOCCH_3$; 0,102 m CH_3COOH; 0,2 m NaCl; p_H = 4,6. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,061.

D. 0,171 m $NaOOCCH_3$; 0,029 m CH_3COOH; 0,2 m NaCl; p_H = 5,4. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,078.

E. 0,012 m KH_2PO_4; 0,188 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H = 7,82. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,14.

F. 0,005 m KCl; 0,095 m HCl; p_H = 1,1.

G. 0,098 m $NaOOCCH_3$; 0,102 m CH_3COOH; 0,2 m NaCl; p_H = 4,6. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,061.

Tabelle XXVII.

Konz. g/100ccm		Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A.	1	17	8,68
		25,33	8,70
		30	8,76
			Mittel: 8,71
			8,80*)
B.	1	12,5	8,73
		21,0	8,57
		25,0	8,42
			Mittel: 8,55
			8,95*)
C.	1	7,155	8,46
		19,0	8,44
		24,0	8,60
		27,25	8,69
			Mittel: 8,55
			9,06*)
D.	1	18	8,36
		21	8,30
		24	8,13
			Mittel: 8,26
			8,91*)
E.	1	23	5,1
			5,80*)
F.	1	13,5	9,5—10,4
G.	0,5	13	8,23
		17	8,42
		22	8,26
			Mittel: 8,30
			8,81*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion von Insulin (Booths).

In Tabelle XXVIII A—C sind die Diffusionskonstanten einer Probe Insulin von Booths angegeben. Das Insulin diffundierte in Puffer von zwei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen. Die Puffer waren:

A. 0,04 m KH_2PO_4; 0,04 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,8. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,06.

B. und C. 0,08 m Na_2HPO_4; 0,02 m KH_2PO_4; 0,2 m NaCl; p_H = 7,3. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,075.

Tabelle XXVIII.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 0,2	6	7,53
	18	7,79
	Mittel:	7,66
		8,12*)
(B.C.) 0,2	13,5	7,76
	19,0	7,88
	24,0	7,50
	Mittel:	7,71
		8,28*)
0,2	12,0	7,60
	21,25	7,64
	Mittel:	7,62
		8,19*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion von oxydiertem Insulin (Stern).

In Tabelle XXIX A—B sind die Diffusionskonstanten von oxydiertem Insulin angegeben. Die Diffusionsmessungen wurden in zwei verschiedenen Puffern ausgeführt. Die benutzten Puffer waren:

A. 0,04 m KH_2PO_4; 0,04 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,8. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,06.

B. 0,08 m Na_2HPO_4; 0,02 m KH_2PO_4; 0,2 m NaCl; p_H=7,3. Viskositätskorrektur η/η_0=1,076.

Tabelle XXIX.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 0,25	5	6,80
	16	6,78
	24	6,70
	Mittel:	6,76
		7,16*)
B. 0,3	10,16	6,60
	18,08	6,54
	Mittel:	6,57
		7,10*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion von Palinurus-Hämozyanin.

Tabelle XXX A—B zeigt die Ergebnisse von Untersuchungen an Palinurus-Hämozyanin verschiedener Konzentrationen. Der benutzte Puffer war:

0,05 m KH_2PO_4; 0,05 m Na_2HPO_4; 0,1 m NaCl; p_H=6,67. Viskositätskorrektur η/η_0=1,049.

Tabelle XXX.

Konz. an Protein g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 0,8	24	3,27
	48	3,22
	72	3,22
	96	3,20
	Mittel:	3,23
		3,39*)
B. 0,31	22	3,20
	40	3,26
	47	3,26
	64	3,21
	Mittel:	3,23
		3,39*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des Hämozyanins von Homarus vulgaris.

Tabelle XXXI A—C gibt die Ergebnisse von Untersuchungen an verschiedenen Konzentrationen von Homarus-Hämozyanin. Der benutzte Puffer war:

0,05 m KH_2PO_4; 0,05 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,67. Viskositätskorrektur η/η_0=1,051.

Tabelle XXXI.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 1,39	48	2,65
	72	2,64
	96	2,60
	120	2,63
	Mittel:	2,63
		2,76*)
B. 1,3	24	2,68
	48	2,62
	72	2,64
	Mittel:	2,64
		2,77*)
C. 0,67	24	2,64
	48	2,65
	Mittel:	2,64
		2,77*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Aus der Normalkurve von 72 Stunden, Konz.: 1,3, wurde eine Diffusionskonstante von 2,63 berechnet. Diese ergab korrigiert 2,76.

Diffusion des Hämozyanins von Nephrops.

Tabelle XXXII gibt die Ergebnisse der Untersuchungen an dem Hämozyanin von Nephrops. Der benutzte Puffer war:

0,01 m KH_2PO_4; 0,01 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,67. Viskositätskorrektur η/η_0=1,033.

Tabelle XXXII.

Konz. g/100ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,8	24	2,70
	49	2,71
	70	2,70
	Mittel:	2,70
		2,79*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die aus der Normalkurve nach 70 Stunden berechnete Diffusionskonstante ergab einen Wert von 2,72, der nach der Korrektur für die Viskosität des Lösungsmittels 2,81 wurde.

Diffusion des Hämozyanins von Eledone moschata.

Tabelle XXXIII gibt die Ergebnisse eines Versuches mit Hämozyanin von Eledone moschata an. Der benutzte Puffer war:

0,01 m Na_2HPO_4; 0,01 m KH_2PO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,67. Viskositätskorrektur η/η_0=1,032.

Tabelle XXXIII.

Konz. g/100ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
1,0	48	1,61
	72	1,59
	96	1,58
	120	1,59
	Mittel:	1,59
		1,64*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Normalkurve für die Belichtung nach 72 Stunden zeigt keinerlei Abweichung von der Meßkurve. Die aus der Normalkurve berechnete Diffusionskonstante ist gleich 1,59, was nach der Korrektur für die Viskosität 1,64 gibt.

Diffusion des Hämozyanins von Rossia Owenii.

In Tabelle XXXIV sind die Ergebnisse einer Untersuchung am Hämozyanin von Rossia Owenii angegeben. Der benutzte Puffer war:

0,01 m KH_2PO_4; 0,01 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,67. Viskositätskorrektur η/η_0=1,032.

Tabelle XXXIV.

Konz. g/100ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
1,0	26	1,60
	48	1,52
	71,5	1,53
	96,25	1,52
	121	1,50
Unter Vernachlässigung des ersten Wertes:	Mittel:	1,52
		1,577*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion von Lumbricus-Erythrokruorin.

In Tabelle XXXV sind die Diffusionskonstanten für das Erythrokruorin von Lumbricus angegeben. Der benutzte Puffer war:

0,01 m KH_2PO_4; 0,01 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,67. Viskositätskorrektur η/η_0=1,032.

Tabelle XXXV.

Konz. g/100ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,5	28	1,78
	48	1,75
	72	1,73
	96	1,73
	Mittel:	1,75
		1,81*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Es wurde keine Abweichung von der Normalkurve gefunden. Die Normalkurve für die Belichtung nach 48 Stunden zeigte keine Abweichung. Die aus der Normalkurve berechnete Diffusionskonstante betrug 1,75, was nach der Korrektur 1,80 ergab.

Diffusion des Hämozyanins von Octopus.

In Tabelle XXXVI sind die Diffusionskonstanten des Hämozyanins von Octopus angegeben. Der folgende Puffer wurde verwendet:

0,007 m KH_2PO_4; 0,013 m Na_2PO_4; 0,2 m NaCl; p_H = 7. Viskositätskorrektur η/η_0 = 1,03.

Tabelle XXXVI.

Konz. g/100ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,8	41	1,59
	62	1,61
	74	1,60
	89	1,60
	Mittel:	1,60
		1,648*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des Erythrokruorins von Planorbis corneus.

In Tabelle XXXVII sind die Diffusionskonstanten des Erythrokruorins von Planorbis corneus angegeben. Der benutzte Puffer war:

0,05 m Na_2HPO_4; 0,05 m KH_2PO_4; 0,10 m NaCl; $p_H = 6{,}67$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}049$.

Tabelle XXXVII.

Konz. g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
0,44	48	1,865
	72	1,885
	96	1,875
	144	1,850
	Mittel:	1,869
		1,962*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des Hämozyanins von Helix nemoralis.

In Tabelle XXXVIII sind die Ergebnisse angegeben, wenn dieses Hämozyanin in die folgenden Puffer diffundierte:

A. 0,01 m KH_2PO_4; 0,01 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; $p_H = 6{,}67$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}034$.

B. 0,0132 m $Na_2B_4O_7$; 0,013 m KH_2PO_4; 0,2 m NaCl; $p_H = 8{,}6$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}021$.

Tabelle XXXVIII.

Konz. g/100 ccm		Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A.	0,8	24	1,36
		38	1,37
		64	1,36
		Mittel:	1,36
			1,41*)
B.	0,8	24	1,85
		48	1,88
		72	1,86
		97	1,85
		Mittel:	1,86
			1,90*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Diffusion des Hämozyanins von Helix pomatia.

In Tabelle XXXIX sind die Ergebnisse von Versuchen mit Hämozyanin von Helix pomatia angegeben. Das Hämozyanin diffundierte in Puffer verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen. Die folgenden Puffer wurden verwendet:

A. 0,0774 m CH_3COOH; 0,0224 m $NaOOCCH_3$; 0,20 m NaCl; $p_H = 4{,}04$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}033$.

B. 0,01 m KH_2PO_4; 0,01 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; $p_H = 6{,}68$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}032$.

C. 0,0032 m KH_2PO_4; 0,0368 m Na_2HPO_4; 0,20 m NaCl; $p_H = 7{,}68$. Viskositätskorrektur $= \eta/\eta_0 = 1{,}041$.

D. 0,0024 m KH_2PO_4; 0,0188 m Na_2HPO_4; 0,20 m NaCl; $p_H = 7{,}82$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}03$.

E. 0,0132 m $Na_2B_4O_7$; 0,013 m KH_2PO_4; 0,20 m NaCl; $p_H = 8{,}6$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}021$.

F. 0,0116 m $Na_2B_4O_7$; 0,0284 m Na_2CO_3; 0,20 m NaCl; $p_H = 9{,}7$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}025$.

Tabelle XXXIX.

Konz. g/100 ccm		Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A.	0,8	27	1,33
		49	1,27
		67	1,28
		97	1,26
		Mittel:	1,28
			1,32*)
B_1	0,8	24	1,36
		46	1,33
		66	1,32
		Mittel:	1,34
			1,38*)
B_2	0,8	48	1,34
		72	1,33
		94	1,32
		110	1,33
		Mittel:	1,33
			1,37*)
C.	0,8	20	1,37
		40	1,32
		70	1,31
		90	1,33
		Mittel:	1,33
			1,38*)
D.	0,8	51	1,38
		98	1,35
		112	1,36
		Mittel:	1,36
			1,40*)
E.	0,7	43	1,788
		55	1,786
		67	1,787
		Mittel:	1,787
			1,82*)
F.	0,8	49	2,16
		69	2,12
		114	2,13
		Mittel:	2,14
			2,23*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Es muß hier bemerkt werden, daß, obgleich das Helix-Hämozyanin in der Ultrazentrifuge bei $p_H = 4{,}04$, 7,82 und $p_H = 9{,}7$ Ungleichförmigkeit zeigt [Eriksson-Quensel und Svedberg (1936)], durch die Diffusionsmessungen nicht das geringste Zeichen für eine Ungleichförmigkeit entdeckt werden konnte. Die Meßkurven deckten die Normalkurven vollständig.

Die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Konzentration des diffundierenden Proteins.

Das erste und zweite Gesetz von Fick gelten nur für ideal verdünnte Lösungen. Man findet im allgemeinen, daß die Diffusionskonstante in gewissem Maße von der Konzentration abhängig ist; der Konzentrationseffekt ist jedoch bei den Proteinen nicht so groß, wie im allgemeinen angenommen wird. Viele Autoren schreiben die Unterschiede in den Diffusionskonstanten, wie sie von verschiedenen Forschern bestimmt wurden, der Tatsache zu, daß die Diffusionskonstante sich mit der Konzentration ändert. Die hohe Genauigkeit, die bei der Ausführung exakter Diffusionsmessungen erforderlich ist, ist jedoch häufig nur äußerst schwierig zu erreichen.

Beim Studium des Einflusses der Proteinkonzentration auf die Diffusionskonstante wurde folgende Methode benutzt:

Zwei Eiweißlösungen mit nur wenig verschiedenen Konzentrationen wurden in demselben Puffer gelöst, eine Grenzschicht zwischen ihnen gebildet und die Diffusionskonstante gemessen. So ließen wir z. B. eine 5proz. Eiweißlösung in eine Lösung von 4,5 Proz. diffundieren. Es wurde angenommen, daß der so erhaltene Effekt dem äquivalent ist, den man erhalten hätte, wenn man eine 9,5proz. Proteinlösung in den reinen Puffer diffundieren ließ. Es wurde angenommen, daß die Diffusionskonstante in dem Gebiet zwischen 4,5 und 5 Proz. sich nicht viel ändert.

Mehrere Proteine mit verschiedenen Molekulargewichten wurden auf diese Weise untersucht. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse enthalten. Die erhaltenen Diffusionskonstanten wurden lediglich für die Viskosität des Puffers korrigiert.

Diffusion von Ovalbumin in hohen Konzentrationen.

In Tabelle XL A—C sind die Ergebnisse von Untersuchungen angegeben, wenn die Konzentration (a) gegen die Konzentration (b) diffundierte. Der benutzte Puffer war:

0,01 m CH_3COOH; 0,01 m $NaOOCCH_3$; 0,1 m NaCl; $p_H = 4{,}57$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}013$.

Tabelle XL.

Konz. (a) g/100 ccm	Konz. (b) g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 3,0	2,0	17,25	7,33
		39,00	7,35
		23,00	7,30
		Mittel:	7,33
			7,43*)
B. 6,0	5,0	8,0	6,86
		21,0	6,71
		Mittel:	6,78
			6,86*)
C. 9,0	8,0	24,0	6,03
			6,11*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung, D_∞, ist gleich $7{,}76 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Diffusion von Amandin in hohen Konzentrationen.

In Tabelle XLI A—B sind die Versuchsergebnisse angegeben, wenn die Konzentration (a) gegen die Konzentration (b) diffundierte.

Als Lösungsmittel diente 1 m NaCl. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}085$.

Tabelle XLI.

Konz. (a) g/100 ccm	Konz. (b) g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 4,5	4	24	3,28
		30	3,30
		46	3,24
		Mittel:	3,27
			3,55*)
B. 8,66	8	12	3,30
		18	3,25
		35	3,29
		Mittel:	3,28
			3,56*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung, D_∞, ist gleich $3{,}62 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Die Diffusion von Laktoglobulin in hoher Konzentration.

In Tabelle XLII sind die Ergebnisse eines Versuches, wo die Konzentration (a) gegen die Konzentration (b) diffundierte, angegeben. Der benutzte Puffer war:

0,0457 m KH_2PO_4; 0,0025 m Na_2HPO_4; 0,20 m NaCl; $p_H = 5{,}6$. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}047$.

Tabelle XLII.

Konz. (a) g/100 ccm	Konz. (b) g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
5,50	5,0	11	6,20
		23	6,15
		35	6,15
		Mittel:	6,17
			6,46*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung $D_\infty = 7{,}30 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Diffusion von Lampetra-CO-Hämoglobin in hohen Konzentrationen.

In Tabelle XLIII A—B sind die Versuchsergebnisse, wenn die Konzentration (a) gegen die Konzentration (b) diffundierte, angegeben. Der benutzte Puffer war:

0,02 m KH_2PO_4; 0,02 m Na_2HPO_4; 0,2 m NaCl; p_H=6,7. Viskositätskorrektur η/η_0=1,027.

Tabelle XLIII.

Konz. (a) g/100 ccm	Konz. (b) g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 1,66	1,08	13,25	10,00
		18,00	9,90
		20,00	9,81
		Mittel:	9,90
			10,17*)
B. 3,30	2,71	12,75	9,00
		18,00	9,18
		Mittel:	9,09
			9,34*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung $D_\infty = 10{,}65 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Da die Lichtabsorption dieses Proteins in konzentrierten Lösungen sehr groß ist, war es nicht möglich, bei noch höheren Konzentrationen Diffusionsuntersuchungen anzustellen.

Diffusion des Hämozyanins von Homarus vulgaris in hohen Konzentrationen.

In Tabelle XLIV A—B sind die Ergebnisse von Versuchen, wo die Konzentration (a) gegen die Konzentration (b) diffundierte, angegeben. Das Lösungsmittel war: 0,4 m NaCl. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}033$.

Tabelle XLIV.

Konz. (a) g/100 ccm	Konz. (b) g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 3,4	2,5	23,08	2,69
		48,00	2,70
		Mittel:	2,695
			2,80*)
B. 6,8	5,9	27	2,72
		48	2,74
		72	2,74
		Mittel:	2,73
			2,83*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Diffusionskonstante in unendlicher Verdünnung $D_\infty = 2{,}78 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Diffusion von Serum-Globulin in hohen Konzentrationen.

In Tabelle XLV A—B sind die Versuchsergebnisse, wenn die Konzentration (a) gegen die Konzentration (b) diffundierte, angegeben. Da die Substanz inhomogen war, wurde die Diffusionskonstante mit Hilfe der Gleichung (4) berechnet. Als Lösungsmittel diente 0,811 m NaCl. Viskositätskorrektur $\eta/\eta_0 = 1{,}07$.

Tabelle XLV.

Konz. (a) g/100 ccm	Konz. (b) g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^7$ cm²/sec
A. 5,02	4,30	30	3,50
		43	3,55
		Mittel:	3,525
			3,77*)
Lösungsmittel: 2 m NaCl; Viskositätskorrektur = 1,19			
B. 10	9	44	2,72
		68	2,64
		Mittel:	2,68
			3,20*)

*) Nach der Korrektur für Wasserviskosität und Temperatur.

Die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung D_∞ ist gleich $4{,}05 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Die hemmende Wirkung der Konzentration auf die Diffusionskonstante kann nicht durch den Einfluß der Viskosität der Proteinlösung erklärt werden. Das ist im Falle des Homarus-Hämo-

zyanins klar zu sehen. Die relative Viskosität einer 5proz. Lösung dieses Proteins ist 1,27, während die Diffusionskonstante bei dieser Konzentration dieselbe ist, wie in unendlicher Verdünnung.

Die Diffusionskonstante scheint sich mit der Molekülkonzentration der diffundierenden Substanz zu ändern. Die hemmende Wirkung der Konzentration ist für Proteine von niedrigem Molekulargewicht größer als die von Proteinen mit hohem Molekulargewicht bei derselben prozentualen Konzentration. In dem Maße wie der Abstand zwischen den Teilchen zunimmt, diffundieren die Teilchen freier und freier.

In Tabelle XLVI ist die Änderung von $\frac{D}{D_\infty}$ in einer 5proz. Lösung mit dem Molekulargewicht angegeben.

Tabelle XLVI. Diffusion in 5proz. Proteinlösung.

Protein	Molekulargewicht	$N \cdot 10^{-16}$	D_∞	D	D/D_∞
Lampetra	17600	172,0	10,65	8,1 *)	0,760
Ovalbumin	43800	69,1	7,76	7,0	0,902
Laktoglobulin	40000	57,7	7,30	6,5	0,890
Serum-Globulin	160000	17,9	4,05	3,75	0,926
Amandin	32900	9,21	3,62	3,55	0,98
Homarus-Hämozyanin	752000	4,02	2,78	2,80	1,007

*) 8,1 wurde durch Extrapolation gefunden.

Tabelle XLVII.

Protein	Konzentrat. g/100 ccm	D_∞	D	D/D_∞
Lampetra-Hämoglobin	1,37	10,65	10,17	0,955
	3,00	—	9,34	0,877
Laktoglobulin	5,25	7,3	6,46	0,884
Ovalbumin	2,50	7,76	7,43	0,957
	5,50	—	6,86	0,884
	8,50	—	6,11	0,790
Serum-Globulin	4,66	4,05	3,77	0,931
	9,50	—	3,20	0,790
Amandin	4,25	3,62	3,55	0,981
	8,33	—	3,56	0,983
Homarus-Hämozyanin	2,95	2,78	2,80	1,007
	6,35	—	2,83	1,018

In obiger Tabelle bedeutet D die Diffusionskonstante in einer 5proz. Proteinlösung und D_∞ die bei unendlicher Verdünnung. N ist gleich der Anzahl Moleküle in einem Kubikzentimeter der 5proz. Eiweißlösung. In Fig. 14 ist D/D_∞ als Ordinate gegen N als Abszisse aufgetragen. Die erhaltene Gerade zeigt, daß D/D_∞ eine lineare Funktion von N ist.

Der Einfluß der Konzentration auf die Diffusionskonstante ist besser aus der folgenden Tabelle und den dazugehörigen Kurven zu ersehen, Tabelle XLVII und Fig. 15.

Die Konzentration in der obigen Tabelle ist die mittlere Eiweißkonzentration in der Zelle.

Dehlinger (1936) leitete das zweite Ficksche Gesetz ab und fügte einen Ausdruck hinzu, den er thermodynamisch ableitete und der dem

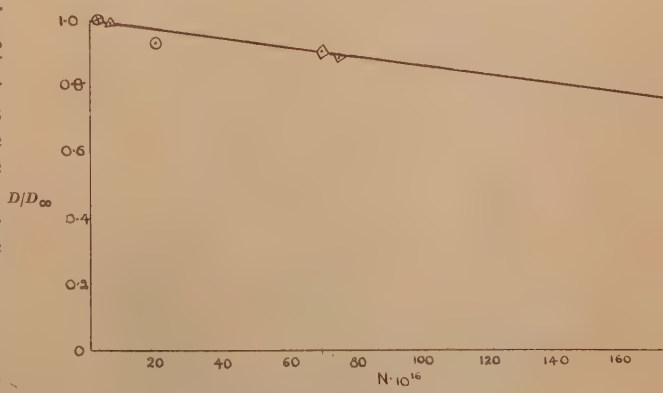


Fig. 14. Die Änderung von D/D_∞ mit der Anzahl Moleküle in 1 ccm einer 5proz. Lösung.

Einfluß der Konzentration Rechnung trägt

$$\frac{\delta a}{\delta t} = D\left(1 - a\frac{\delta \ln f}{\delta a}\right)\frac{\delta^2 a}{\delta x^2},$$

worin a gleich der Konzentration, t gleich der Zeit und f gleich dem Aktivitätskoeffizienten ist.

Nach dieser Gleichung sollte sich die Diffusionskonstante in idealen Lösungen nicht mit der Konzentration ändern, mit anderen Worten, wenn $\frac{\delta \ln f}{\delta a} = 0$, so müßte die Diffusionskonstante konstant sein. Diese Gleichung reicht jedoch nicht aus, die Abnahme der Diffusionskonstanten mit zunehmender Konzentration zu erklären, was Stoffe, die ideale Lösungen geben, zeigen. Rohrzuckerlösungen folgen über ein sehr weites Konzentrationsgebiet dem van't Hoff'schen Gesetz [Morse (1901—1912)]. Trotzdem geben sie Diffusionskonstanten, die sich mit der Konzentration ändern. Die Diffusionskonstanten von Rohrzucker bei verschiedenen Konzentrationen wurden bestimmt und die Ergebnisse in Tabelle XLVIII angegeben.

Diffusion von Rohrzucker bei verschiedenen Konzentrationen.

Tabelle XLVIII.

Konz. (a) g/100 ccm	Konz. (b) g/100 ccm	Zeit in Stunden	$D_\mu \cdot 10^6$ cm²/sec
5	4,5	1	4,30
		3,5	4,26
		Mittel:	**4,28**
10	9	1	4,00
		2,25	3,98
		Mittel:	**3,99**

Die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung, D_∞, ist gleich $4{,}56 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec. Die Viskositäten der Lösungen sind (Werte aus Landolt-Börnstein):

Konz. g/100 ccm	η/η_0
4,75	1,125
9,5	1,295

Die Abnahme der Diffusionskonstanten ist also nicht einer Abweichung von den Gesetzen für ideale Lösungen zuzuschreiben, noch erklären die hohen Viskositäten der Rohrzuckerlösungen diesen Effekt.

Es ist sehr wenig über die Kräfte, die zwischen den Molekülen wirken, bekannt, und deshalb ist

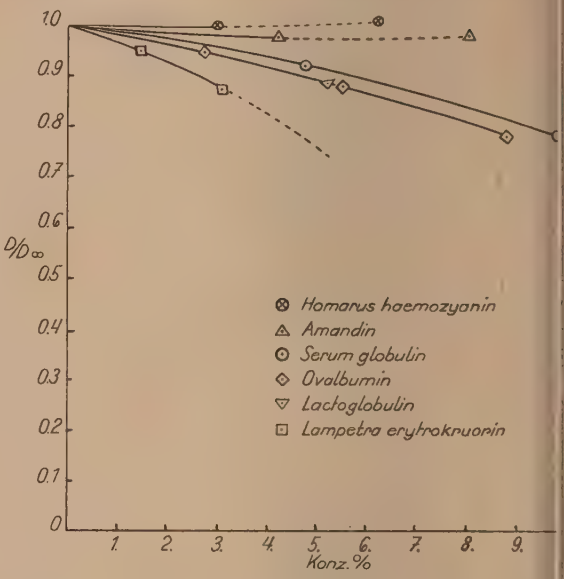


Fig. 15 Variation von D/D_∞ mit der Konzentration.

die theoretische Behandlung solcher Effekte, wie die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Konzentration, gegenwärtig unmöglich. Im Falle der Proteine jedoch kann man annehmen, daß die Diffusionskonstanten sich nicht mit der Konzentration ändern, solange es sich um Substanzen mit hohen Molekulargewichten über 100000 bei mäßigen Konzentrationen, d. h. 0,5 bis 1 Proz., handelt. Bei Proteinen mit niedrigeren Molekulargewichten ist es jedoch nötig, die Diffusionskonstanten bei verschiedenen Konzentrationen zu bestimmen und auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren, oder, wenn das Molekulargewicht annähernd bekannt ist, zu interpolieren, wie in Fig. 15.

Molekulargewichte von Proteinen.

Die üblichen Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte gelöster Substanzen sind in der Hauptsache Methoden, die die Anzahl der gelösten Moleküle bestimmen. Solche Methoden basieren auf dem osmotischen Druck, der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung. Bei diesen Methoden begegnet man beträchtlichen Schwierigkeiten, wenn es sich um Substanzen mit hohem Molekulargewicht, wie die Proteine, handelt. Bei der Bestimmung der Molekulargewichte solcher Substanzen können viele Fehler unterlaufen. Geringe Inhomogenität beeinflußt die Ergebnisse, Membranstörungen können auftreten, oder die Molekulargewichte können zu groß sein, um einen meßbaren Anstieg

im Siedepunkt oder osmotischen Druck zu geben. Diese klassischen Methoden geben keine Auskunft über die Molekulargewichte der verschiedenen Molekülarten in Lösung.

Um die Molekulargewichte der einzelnen Arten zu bestimmen, konstruierte und entwickelte Svedberg (1925, 1927) die Ultrazentrifuge. Mit diesem Instrument sind Gravitationsfelder erreichbar, die mehrere hunderttausendmal größer sind, als die Erdschwere. In diesen hohen Gravitationsfeldern sedimentiert jedes Teilchen mit einer für seine Art charakteristischen Geschwindigkeit.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit für ein Teilchen, reduziert auf das Einheitsfeld, ist durch die Gleichung:

$$s = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{x\,\omega^2} \tag{11}$$

gegeben, wobei s die Sedimentationskonstante; $\frac{dx}{dt}$ die beobachtete Sedimentationsgeschwindigkeit; x der Abstand von dem Rotationszentrum und ω die Winkelgeschwindigkeit ist.

Svedberg hat gezeigt (Svedberg, loc. cit.), daß bei einer Substanz vom Molekulargewicht M, einem spezifischen Teilchenvolumen V und einem molaren Reibungskoeffizienten f

$$M(1 - V\varrho)\,\omega^2 x = f \cdot \frac{dx}{dt} \tag{12}$$

ist, worin ϱ die Dichte des Lösungsmittels ist. f kann aus der Diffusionskonstanten bestimmt werden:

$$f = \frac{RT}{D}, \tag{13}$$

worin D gleich der Diffusionskonstanten; R gleich der Gaskonstanten und T gleich der absoluten Temperatur ist.

Durch Kombination der Gleichungen (11), (12) und (13) erhalten wir

$$M = \frac{RTs}{D(1 - V\varrho)}. \tag{14}$$

So kann also aus der Kenntnis der Diffusionskonstanten, der Sedimentationskonstanten und des spezifischen Teilchenvolumens das Molekulargewicht der Substanz bestimmt werden.

Es muß hier bemerkt werden, daß als Sedimentations- und Diffusionskonstanten die im ungeladenen Zustand (Tiselius, loc. cit.) und unter den gleichen Versuchsbedingungen (d. h. Temperatur und Viskosität) gemessenen verwendet werden müssen.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, werden die Sedimentationskonstanten stets auf die im Wasser von 20° reduziert nach der Formel:

$$s_{(W_{20})} = s_{(ST)} \frac{\eta_{(ST)}}{\eta_{(W_{20})}} \cdot \frac{(1 - V\varrho_{(W_{20})})}{(1 - V\varrho_{(ST)})},$$

worin $s_{(W_{20})}$ die Sedimentationskonstante in Wasser bei 20°; $\eta_{(W_{20})}$ gleich der Viskosität von Wasser bei 20°; $\eta_{(ST)}$ gleich der Viskosität des Lösungsmittels bei T; V gleich dem spezifischen Teilchenvolumen der sedimentierenden Moleküle und $\varrho_{(W_{20})}$ gleich der Dichte des Wassers bei 20° ist.

Komplikationen treten auf, wenn die untersuchten Stoffe elektrolytisch dissoziiert sind [Tiselius (1926, 1932)]. Die Sedimentation der schwereren Teilchen wird durch die elektrostatische Anziehung der leichteren Ionen verlangsamt. Bei der Diffusion bewirkt dieser Effekt eine höhere Diffusionskonstante als im entladenen Zustand. Dieser Effekt kann jedoch durch Zusatz eines Elektrolyten beseitigt werden.

Das Molekulargewicht einer Substanz kann auch dadurch bestimmt werden, daß man das Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion herstellt. Die Technik hierzu wurde auch von Svedberg ausgearbeitet (Svedberg, loc. cit.). Die Theorie und Technik sei kurz erklärt:

Wenn eine Substanz in Lösung mit einem Gravitations- oder Zentrifugalfeld im Gleichgewicht steht, so ist der Anteil ds, der in der Zeit dt durch eine Einheitsfläche sedimentiert, ebenso groß, wie der Anteil der zurückdiffundiert. Denn für die Sedimentation in einem Zentrifugalfeld gilt:

$$ds = c\,\omega^2 x\,M(1 - V\varrho)\frac{1}{f} \cdot dt,$$

für die Diffusion gilt:

$$ds = -RT\frac{dc}{dx} \cdot \frac{1}{f} \cdot dt,$$

worin c gleich der Konzentration ist.

Durch Gleichsetzen folgt, daß

$$\frac{dc}{c} = -\frac{M(1 - V\varrho)\,\omega^2 x\,dx}{RT}$$

ist. Nach der Integration und Ordnung der Glieder folgt, daß

$$M = \frac{2RT \ln c_1/c_2}{\omega^2(1 - V\varrho)(x_1^2 - x_2^2)} \tag{15}$$

ist.

Wenn man die Konzentrationsverteilung in dem Zentrifugiergefäß nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt, so kann das Molekulargewicht bestimmt werden. Die Konzentrationsverteilung kann sowohl durch die Lichtabsorption als auch durch die Lichtrefraktion bestimmt werden (Lamm, loc. cit.).

In der folgenden Tabelle (Tabelle XLIX) ist eine Zusammenfassung enthalten, die die von

Tabelle XLIX. Molekulargewichte der Proteine.

Protein	V	$s \cdot 10^{13}$ cm/sec	$D \cdot 10^{7}$ cm²/sec	M_s	M_g	Beobachter
Zytochrom C	0,71	1,89	10,11	15600		Pedersen, Andersson (*)
Lampetra-Erythrokruorin	0,751	1,90	10,65	17400	19000	Eriksson-Quensel (1)
Myoglobin	0,745	2,04	11,25	17200		
Laktalbumin	(0,751)	1,90	10,57	17500		Kekwick, Pedersen (*)
Gliadin	0,722	2,10	6,72	27400		Krejci, Svedberg (2)
Pepsin	0,750	3,30	9,00	35500	39200	Philpot (3)
Insulin (Booths)	0,749	3,47	8,20	40900		Andersson (*)
Insulin (oxyd.)	0,749	3,47	7,13	43300		Eriksson-Quensel (*)
Bence-Jones' protein	0,750	2,85	7,33	37700		Pedersen, Andersson (*)
Laktoglobulin	0,751	3,12	7,27	41800	37800	Pedersen (4)
Ovalbumin	0,749	3,55	7,76	43800	40500	Pedersen (*), Polson (13)
CO-Hämoglobin	0,749	4,50	6,90	63000	68000	Svedberg, Fåhraeus (5), Polson (13)
Serum-Albumin	0,748	4,50	6,17	70100	67100	v. Mutzenbecher (6)
Gelbes Ferment	0,731	5,76	6,28	82800	77500	Kekwick, Pedersen (7)
Serumglobulin	0,745	7,10	4,05	167000	150000	v. Mutzenbecher (6)
Phykozyan, $p_H = 5{,}4$	0,750	11,50	4,15	269000		Eriksson (8, 9)
Phykozyan, $p_H = 7{,}5$	0,750	6,20	4,58	131000		Eriksson-Quensel (9)
Phykoerythrin	0,750	12,0	4,06	286000	292000	Eriksson-Quensel (9)
Edestin	0,744	12,8	3,93	309000		
Exzelsin	0,743	13,3	4,26	294000		
Amandin	0,746	12,5	3,62	329000	329000	Lamm (12)
Palinurus-Hämozyanin	0,740	16,4	3,39	446000	460000	Svedberg, Eriksson-Quensel (14)
Thyroglobulin (Schweine)	0,720	19,2	2,65	628000	675000	Pedersen, Heidelberger (11)
Homarus-Hämozyanin	0,740	22,6	2,78	752000	784000	Svedberg, Eriksson-Quensel (14)
Nephrops-Hämozyanin	0,740	24,5	2,79	819000	766000	Svedberg, Eriksson-Quensel (14)
Planorbis-Erythrokruorin	0,745	33,7	1,96	1630000	1539000	Eriksson-Quensel (1), Polson (13)
Eledone-Hämozyanin	0,740	49,1	1,64	2790000		Svedberg, Eriksson-Quensel (14)
Eledone, $p_H = 11{,}6$	0,740	10,6	2,25	440000		Svedberg, Eriksson-Quensel (14)
Oktopus-Hämozyanin	0,740	49,3	1,65	2785000		Svedberg, Eriksson-Quensel (14)
Lumbrcius-Erythrokruorin	0,740	60,9	1,81	3140000	2946000	Eriksson-Quensel (10)
Rossia-Hämozyanin	0,740	56,2	1,58	3316000		Svedberg, Eriskson-Quensel (14)
Helix-Hämozyanin	0,738	98,9	1,38	6630000	6706000	Svedberg, Eriksson-Quensel (14)
Helix-Hämozyanin, $p_H = 8{,}6$	0,738	16,0	1,82	813000		Svedberg, Eriksson-Quensel (14)

1. Svedberg, Eriksson-Quensel, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1700 (1934).
2. Krejci, Svedberg, J. Amer. chem. Soc. **57**, 946 (1935).
3. Philpot, Biochemical J. **29**, 2458 (1935).
4. Pedersen, Biochemical J. **30**, 961 (1936).
5. Svedberg, Fåhraeus, J. Amer. chem. Soc. **48**, 430 (1926).
6. v. Mutzenbecher, Biochem. Z. **266**, 250 (1933).
7. Kekwick, Pedersen, Biochemical J. **30**, 2201 (1936).
8. Svedberg, Eriksson, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3998 (1933).
9. Eriksson-Quensel, Biochem. J. **32**, 585 (1938).
10. Eriksson-Quensel, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2834 (1933).
11. Pedersen, Heidelberger, J. gen. Physiol. **19**, 95 (1935).
12. Lamm, Diss. Upsala (1937).
13. Lamm, Polson, Biochemical J. **30**, 528 (1936).
14. Svedberg, Erikson-Quensel, Biol. Bull. **71**, 498 (1936).
*) Unveröffentlichte Bestimmungen.

Svedberg und Mitarbeitern mit Hilfe der Ultrazentrifuge bestimmten Molekulargewichte der Proteine enthält. Die erste Spalte gibt die spezifischen Teilchenvolumina, V, an, die mit Hilfe eines Ostwald-Pyknometers bestimmt wurden. Die zweite Spalte enthält die Sedimentationskonstanten s. Die dritte Spalte gibt die Diffusionskonstanten D bei unendlicher Verdünnung, bestimmt nach der Lamm'schen Methode, an. Die vierte Spalte enthält die aus den Sedimentations- und Diffusionskonstanten und den spezifischen Teilchenvolumina bestimmten Molekulargewichte M_s. M_g in der letzten Spalte ist das aus den Messungen des Sedimentationsgleichgewichtes mit der Ultrazentrifuge bestimmte Molekulargewicht.

Wenn man die nach beiden Methoden berechneten Molekulargewichte miteinander vergleicht, so ist es augenfällig, daß die Übereinstimmung sehr gut ist, trotzdem die beiden Methoden völlig verschieden voneinander sind.

Sehr erstaunlich ist die Tatsache, daß die Proteine definierte Gruppen zu bilden scheinen, die mehr oder weniger das gleiche Molekulargewicht besitzen. Proteine, die nach ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren elektrochemischen Eigenschaften sehr verschieden sind [siehe Tiselius (1930), Pedersen (1933)] können dennoch dieselben Molekulargewichte besitzen [siehe Svedberg (1934)].

Die erste Gruppe umfaßt: Lampetra-Erythrokruorin, Myoglobin und Laktalbumin von Kekwick; die zweite Gruppe: Pepsin, Insulin, Bence-Jones' Protein, Laktoglobulin und Ovalbumin; die dritte Gruppe: Hämoglobin und Serum-Albumin; die vierte Gruppe: die vegetabilen Proteine, Exzelsin, Amandin, Edestin, Phykozyan und Phykoerythrin. Die Hämozyanine und Erythrokruorine haben Molekulargewichte von 400000 oder Vielfachen dieser Zahl.

Ein Vergleich mit früheren Arbeiten über die Diffusionskonstanten von Proteinen.

So merkwürdig es scheint, so ist bisher noch sehr wenig über die Diffusionskonstanten der Proteine gearbeitet worden. Der Grund hierfür ist, daß keine ideale Methode zur Messung der Diffusionskonstanten von Proteinen bekannt war. Die analytischen Methoden geben nur zuverlässige Werte, wenn niedrig molekulare Substanzen verwendet werden. Die hochmolekularen Substanzen, wie die Proteine, erfordern sehr viel Zeit, um nach den oben erwähnten Methoden eine gute Diffusionsbestimmung durchzuführen. Während solcher langer Zeitabstände, die sich oft über Wochen erstrecken, laufen die Proteine Gefahr, chemische Veränderungen zu erleiden. Es kann Entartung einsetzen, bakterielle Einwirkung oder Koagulation kann auftreten. Alle diese Effekte haben einen Einfluß auf die Diffusionskonstanten.

Die elektrischen Methoden bleiben auf Systeme beschränkt, deren Bestandteile elektrische Ladungen tragen. Diese Methoden zur Messung der Diffusionskonstanten könnten benutzt werden für laufende Beobachtungen der diffundierenden Substanz, dieser Vorteil verliert aber durch die Tatsache, daß die Elektroden im allgemeinen für geringe Konzentrationsänderungen nicht sehr empfindlich sind. Ein geringer Fehler in der gemessenen Potentialdifferenz entspricht einem ziemlich beträchtlichen Fehler in der Konzentration, besonders wenn die Konzentration der Substanz niedrig ist.

Die Lichtabsorptionsmethode ist von Svedberg [siehe z. B. Svedberg (1928))] benutzt zum Studium der Diffusion von Proteinen in der Ultrazentrifuge und bei besonderen Diffusionsuntersuchungen. Die Diffusionskonstante wurde aus dem Verwischen der Trennungsgrenze berechnet. Tiselius und Gross (1934) benutzten dieselbe Methode bei ihrer Untersuchung über die Diffusionskonstanten der Proteine.

Diese Methode hat gewisse Nachteile. Die Lichtabsorption von Eiweiß ist im allgemeinen nicht konstant; sie ändert sich mit der Zeit infolge langsamer Veränderungen, die das Material erleidet. Das Wasser in dem Diffusionsthermostaten wird nach ausgedehnten Untersuchungen trüb; es können auch Fehler auftreten, wenn die Diffusionskurven aufgetragen werden, was gewöhnlich auf geringe Änderungen in der photographischen Schwärzung der Platte zurückzuführen ist.

Herzog (1907) und seine Mitarbeiter waren die ersten, die die Diffusionskonstanten von lyophilen Kolloiden untersuchten. Sie wandten Oeholms Modifikation der Graham'schen Methode auf diese hier untersuchten Proteine an; sie bestimmten die Diffusionskonstanten von Ovalbumin und Pepsin. Wenn man ihre Werte auf die Diffusion in Wasser von 20° umrechnet, so ergibt sich:

Protein	Herzog's Werte $D \cdot 10^7 cm^2/sec$	Unsere Werte $D \cdot 10^7 cm^2/sec$
Ovalbumin	7,54	7,76
Pepsin	9,19	9,00

Northrop und Anson (1929) benutzten die Diaphragmen-Methode und bestimmten die Diffusionskonstante von Hämoglobin. Sie erhielten den Wert von $7{,}75 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec bei 20° C.

Tiselius und Gross (loc. cit.) führten eine umfangreichere Untersuchung der Diffusion von Proteinen durch. Mit Hilfe der Lichtabsorptionsmethode erhielten sie die folgenden Werte.

Protein	(Tiselius, Gross) $\cdot 10^7$ cm²/sec	Unsere Werte $\cdot 10^7$ cm²/sec
Ovalbumin	7,7	7,76
Helix-Hämozyanin . .	1,05	1,38
CO-Hämoglobin. . . .	6,30	6,9
R-Phykozyan.	4,05	4,15
R-Phykoerythrin . . .	4,00	4,06

Svedberg (1928) bestimmte die Diffusionskonstante von Ovalbumin mit Hilfe der Fluoreszenz-Methode. Er erhielt den sehr hohen Wert von $8{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

So ideal es scheinen mag, die Diffusionskonstante aus der Ausbreitung der Sedimentationsgrenze in der Ultrazentrifuge zu berechnen, so zeigen doch die so erhaltenen Werte sehr große Schwankungen. Aus Messungen, die in dieser Weise über die Diffusion von Myoglobin ausgeführt wurden, erhielt Theorell (1934) Werte, die zwischen $5{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec und $11{,}7 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec schwankten. (Vergleiche damit die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werte.) Lamm (1929) führte eine Korrektur für die Diffusionskonstante, wie sie aus der Diffusionsgrenze in der Zentrifuge berechnet wurde, ein, trotzdem zeigen aber die erhaltenen Werte noch große Schwankungen.

Einige der vom Verfasser erhaltenen Ergebnisse über die Diffusionskonstanten von Proteinen wurden mit Lamm zusammen veröffentlicht; einige von diesen Ergebnissen sind in dieser Arbeit angeführt.

Theorell (1936) bestimmte die Diffusionskonstante von Zytochrom C in seiner Kataphorese-Apparatur. Er fand den ziemlich hohen Wert von $11{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec, während unser Wert $10{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec beträgt.

Zusammenfassung.

1. Die Refraktionsmethode von Lamm wird beschrieben zusammen mit den Methoden für die Berechnung der Diffusionskonstanten aus den Kurven.

2. Die Anwendung der Lamm'schen Methode auf ungleichförmige Sole machte es möglich zu bestimmen, ob Eiweißlösungen in bezug auf Größe und Form ihrer Teilchen gleichmäßig sind oder nicht; die Normalkurve für ein polydisperses System verläuft immer durch einen Punkt unterhalb des Maximums der polydispersen Kurve.

3. Die Darstellung der meisten untersuchten Proteine ist beschrieben worden.

4. Die Diffusionskonstanten von 32 Proteinen sind bei verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen bestimmt worden.

5. Es ist eine Regel gefunden worden, die eine Beziehung zwischen der Änderung der Diffusionskonstanten mit der Konzentration und dem Molekulargewicht anzeigt. Proteine von hohem Molekulargewicht in der Größenordnung von Millionen zeigen, wenn überhaupt, geringe Änderung der Diffusionskonstanten mit der Konzentration. Die Änderung wird um so größer, je niedriger das Molekulargewicht wird. Aus den Diffusionskonstanten wurden die Sedimentationskonstanten, die spezifischen Teilchenvolumina und die Molekulargewichte der untersuchten Proteine berechnet.

Literatur.

Anson, Northrop, J. gen. Physiol. **12**, 543 (1929).
Dehlinger, Z. Physik **102**, 633 (1936).
Einstein, Ann. der Physik (4) **17**, 549 (1905); Z. Elektrochem. **14**, 235 (1908).
Eriksson-Quensel, Svedberg, Biol. Bull. **71**, 498 (1936).
Ettisch, Grosscurth, Biochem. Z. **266**, 441 (1933).
Graham, Liebigs Ann. **77**, 56 (1851); Philos. Trans. Roy. Soc. London **140**, 905 (1850); Ann. Physique **121**, 1 (1862).
Haugaard, Johnson, C. R. Trav. Lab. Carlsberg **18**, 2 (1931).
Herzog, Z. Elektrochem. **13**, 533 (1907).
Kekwick, Biochem. J. **32**, 552 (1938).
Krejci und Svedberg, J. Amer. chem. Soc. **57**, 946 (1935).
Kylin, Z. physiol. Chem. **69**, 169 (1910).
Lamm, Z. physik. Chem. **138**, 313 (1928); **143**, 177 (1929); Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **4**, Nr. 6, 10 (1937).
Lamm, Polson, Biochem. J. **30**, 538 (1936).
McFarlane, Biochem. J. **29**, 416 (1935).
Northrop, J. gen. Physiol. **13**, 739 (1930).
Palmer, J. biol. Chem. **104**, 359 (1934).
Pearson, Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. **185**, 71 (1896).
Pedersen, Kolloid-Z. **63**, 268 (1933).
Philpot, Biochem. J. **19**, 2459 (1935).
Sörensen, Höyrup, Z. physiol. Chem. **103**, 15 (1918).
Steinhardt, Nature **138**, 800 (1936); J. biol. Chem. **123**, 543 (1938).
Svedberg, Kolloidchemie (Leipzig 1925), 1; Kolloid-Z. (Erg.-Bd.) **36**, 53 (1925); Z. physik. Chem. **127**, 51 (1927); Colloid Chemistry 2nd Ed. 140 (1928); Kolloid-Z. **67**, 2 (1934).
Svedberg, Nichols, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3081 (1926).
Svedberg, Sjögren, J. Amer. chem. Soc. **52**, 279 (1930).

Svedberg, Stamm, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2170 (1929).
Theorell, Biochem. Z. **252**, 1 (1932); **268**, 46 (1934); **285**, 215 (1936).
Tiselius, Dissertation (Uppsala 1930); Z. physik. Chem. **124**, 449 (1926); Kolloid-Z. **59**, 306 (1932).
Tiselius, Gross, Kolloid-Z. **66**, 12 (1934).
Watson, Arrhenius, Williams, Nature **137**, 322 (1936).
Wiener, Ann. der Physik **49**, 139 (1893).

* * *

Dieses Untersuchungsproblem wurde von Professor Svedberg vorgeschlagen, in dessen Laboratorium in Upsala die Arbeit ausgeführt wurde. Der Verfasser möchte Professor Svedberg aufs wärmste für sein lebhaftes Interesse an der Durchführung danken. Durch seine Befürwortung erhielt der Verfasser ein Stipendium von der Rockefeller-Foundation zur Unterstützung der Arbeit.

Die Arbeit wurde unter der Aufsicht von Dr. Lamm ausgeführt, der dem Verfasser durch wertvolle Vorschläge und viele helfende Diskussionen große Unterstützung angedeihen ließ. In dankbarer Anerkennung seien auch Professor Drucker, Frau Eriksson-Quensel und Dr. Pedersen genannt.

Der Verfasser möchte Herrn Professor du Toit aus Stellenbosch, Südafrika, der als „Doktorvater" des Verfassers fungierte, dafür danken, daß er ihn während früherer Studien für die Physikalische Chemie interessierte.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Direkte photographische Aufnahme von Elektrophorese-Diagrammen.

Von Harry Svensson (Upsala). (Eingegangen am 16. März 1939)

In der neuen Elektrophoresemethode von Tiselius[1]) wird die Toepler'sche Schlierenmethode zur Beobachtung der Grenzflächenbewegung benutzt, was für Messungen von Wanderungsgeschwindigkeiten und zur Orientierung bei präparativen Trennungen besonders bequem ist. Wenn man außerdem quantitative Mengenbestimmungen der verschiedenen Komponenten in einer Mischung machen will, ist diese Methode weniger geeignet, dazu benutzt man am besten die von Lamm[2]) für Diffusions- und Zentrifugierungsmessungen ausgearbeitete, sehr genaue Skalenmethode. Beispiele der Verwendung dieser Methode für Elektrophoresebeobachtungen sind in den kürzlich veröffentlichten Arbeiten von Tiselius und Horsfall[3]) und Tiselius und Kabat[4]) gegeben. Die Ausmessung der Platten und die Berechnung ist aber bei dieser Methode ziemlich zeitraubend.

Im vorigen Jahr wurde von Philpot[5]) eine Methode für direkte Photographierung der Sedimentationskurven in der Ultrazentrifuge publiziert. Diese Methode kann kaum dieselbe Genauigkeit geben wie die Skalenmethode, gewährt aber eine große Ersparnis an Zeit und Arbeit. Es schien uns deshalb vorteilhaft, die neue Methode im Elektrophoreselaboratorium einzuführen und sie wenigstens alternativ anzuwenden. Es zeigte sich aber, da man in der Elektrophoreseapparatur günstigere Verhältnisse hat, besonders bezüglich der Lichtintensität, daß man mehrere Verbesserungen anbringen konnte.

Philpot erhält ein Bild mit einem hellen und einem dunklen Felde, und die Kurve ist die Grenze zwischen diesen beiden Feldern. Ähnliche Aufnahmen werden durch eine neulich von Longsworth[6]) eingeführte Modifikation der Schlierenmethode für Elektrophoresebeobachtungen erhalten. Eine solche Grenze kann aber sehr leicht eine Verschiebung erfahren, falls nicht die Exponierung und das ganze Entwicklungsverfahren von Fall zu Fall ganz gleich gehalten werden. Dies ist indessen schwierig, zum Beispiel wenn man mit farbigen oder trüben Substanzen arbeitet.

Diese Schwierigkeiten fallen weg, falls man die Anordnung so treffen kann, daß man eine helle Kurve in einem dunklen Feld bekommt. Eine Verschiebung in der Grenze hell—dunkel hat dann keine Bedeutung, da die Mitte der Kurve unverändert bleibt. Im Gegenteil kann man so entwickeln, daß die Kurve möglichst dünn erscheint.

[1]) A. Tiselius, Trans. Faraday Soc. **33**, 524 (1937); Kolloid-Z. **85**, 129 (1938).
[2]) O. Lamm, Z. physik. Chem., Abt. A. **138**, 313 (1928); **143**, 177 (1929); Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **4**, 10 (1937).
[3]) A. Tiselius und F. Horsfall, J. exp. Medicine **69**, 83 (1939).
[4]) A. Tiselius und E. A. Kabat, J. exp. Medicine **69**, 119 (1939).
[5]) J. St. L. Philpot, Nature **141**, 283 (1938).
[6]) L. G. Longsworth, J. Amer. chem. Soc. **61**, 529 (1939).

Eine solche Kurve kann man durch eine einfache Modifikation der Methode von Philpot erzielen: man verwendet nur zwei Spalte anstatt zweier Schneiden. Durch eine prinzipiell verschiedene Aufstellung, die den besonderen Bedingungen der Ultrazentrifuge angepaßt sind, hat Andersson[7]) in unserem Institut neulich auch ähnliche Kurven für Sedimentationsbestimmungen erhalten.

Fig. 1 zeigt die optische Anordnung des Verfassers. A ist die Lichtquelle, B eine Kondensorlinse, die ein Bild von A auf die Zelle wirft. C ist ein horizontaler Spalt, D die Schlierenlinse, die ein Bild von C und G wirft. E ist die Zelle, F das Kameraobjektiv, G ein Spalt, der mit der Vertikallinie einen zwischen 0 und 90° einstellbaren Winkel bildet. H ist eine Zylinderlinse mit lotrechter Achse und I die photographische Platte.

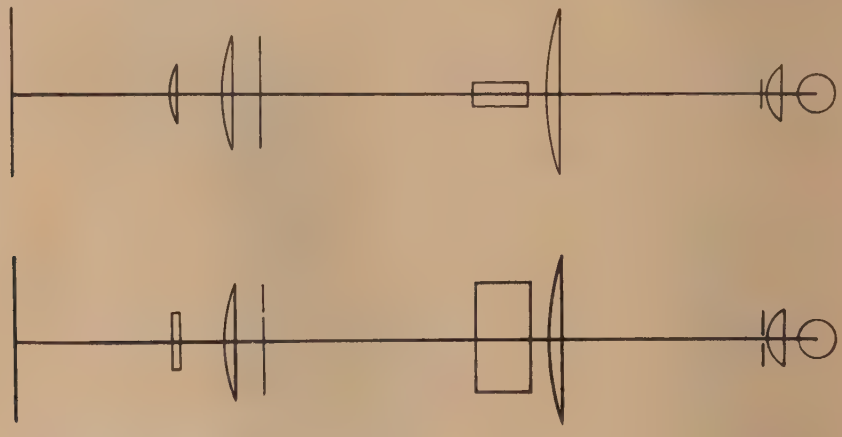


Fig. 1

Wegen der verschiedenen Fokussierungen der Zylinderlinse in Horizontal- und Vertikalebene ist die Figur in zwei Dimensionen gezeichnet; die obere ist von oben, die untere von der Seite gesehen. Abgesehen von dem bereits erwähnten ist die optische Justierung wie folgt eingerichtet. Im Horizontalplan ist die Zelle nicht fokussiert, wohl aber der Spalt G. Er wird durch die beiden Linsen F und H scharf auf der photographischen Platte abgebildet. Im Vertikalplan dagegen ist die Zelle durch die Linse F (H wirkt hier nur wie eine Platte) auf I fokussiert. In dieser Weise werden auf I horizontale Linien aus der Zelle, vertikale Linien aus dem Spalt G scharf abgebildet.

Philpot hat dieselbe Aufstellung, nur zwei Schneiden an Stelle der Spalte. Außerdem hat er die Schneide G zwischen F und H gestellt, was keinen prinzipiellen Unterschied bedeutet.

Die Linsen werden so gewählt und so gestellt, daß man überall passende Vergrößerungsfaktoren erhält. Die maximale Höhe der Kurve ist dem Produkt aus der Länge des Spaltbildes bei G und dem Vergrößerungsfaktor zwischen G und I gleich.

Um scharfe Linien zu erhalten, ist es sehr wichtig, alle Fokussierungen ganz genau einzurichten. Die Kurve wird dünner, je dünner der schräge Spalt ist, und schärfer, je dünner das Spaltbild bei G ist. Die Spalte können aber nur bis zu einer gewissen Grenze verkleinert werden; es treten nämlich Beugungserscheinungen auf.

Die Ansprüche auf gute sphärische Korrektur der Schlierenlinse sind natürlich bedeutend höher als bei der gewöhnlichen Toepler-Methode. Auch gute chromatische Korrektur ist wünschenswert, aber wegen des großen Durchmessers ziemlich kostspielig. Man kann deshalb zweckmäßig eine chromatisch unkorrigierte Linse und monochromatisches Licht verwenden. Wir benutzen eine Philora Quecksilberlampe (300 Watt) mit einem Filter für die gelbe Quecksilberlinie.

Wie leicht einzusehen, ist die Dicke der Kurve, senkrecht zur Zellachse gemessen, über die ganze Kurve konstant. Das ist eine Schwierigkeit, denn die Dicke der Kurve senkrecht zu ihr selbst wird dann viel kleiner in den steilen Teilen als in den wagerechten. Falls man es also so einrichtet, daß die steilen Teile gut sichtbar sind, bekommt man eine sehr dicke Grundlinie, und macht man ander-

[7]) K. J. I. Andersson, erscheint demnächst in Nature.

seits diese schmal, so werden die steilen Teile unsichtbar.

Dieser Schwierigkeit kann aber mit Hilfe einer speziellen Spaltkonstruktion einigermaßen abgeholfen werden. Jedem Teil der Kurve entspricht auf dem schrägen Spalt ein Spaltbild, normal oder anormal abgebildet. Der Gipfel der Kurve korrespondiert mit dem am stärksten abgelenkten, die Bodenlinie mit dem normalen Spaltbild, und die steilen Teile der Kurve stammen von den zwischenliegenden Spaltbildern her. Man sollte also einen spulenförmigen Spalt von solcher Länge verwenden, daß das normale Spaltbild an das eine, das maximal abgelenkte an das andere Ende der Spule fällt. Die Begrenzungslinien der Spule sollten eine gewisse Kurve bilden, diese könnte aber mit drei geraden Linien angenähert werden.

Fig. 2

Dann bekäme der Spalt das Aussehen in Fig. 2a, wo beide Winkel sowie Länge und Breite Variierungsmöglichkeiten besitzen müssen. Solch ein komplizierter Spalt könnte sehr schöne Kurven geben und wäre für Diffusionsmessungen notwendig. Für die Elektrophoreseapparatur hat der Verfasser jedoch eine einfachere Spaltkonstruktion vorgezogen. Es kommt ja sehr oft bei der Elektrophorese vor, daß man mehrere Gipfel hat, die sich nicht ganz voneinander separiert haben, und dann kann man durch keine Spaltkonstruktion eine Kurve mit überall gleicher Dicke bekommen. In der einfacheren Konstruktion, die in Fig. 2b zu sehen ist, ist der Winkel des Keiles und die maximale Dicke einstellbar. Dieser Spalt gibt wenigstens für einzelnstehende Gradienten ziemlich schöne Kurven; an den Gipfeln sind sie jedoch ein wenig dick.

Fig. 3 zeigt eine Aufnahme von Menschenserum, vierfach verdünnt. Es war hier unmöglich, die kleineren Gipfel dünner zu machen, ohne daß der Albumingipfel unsichtbar wurde. Die Fehlergrenze der Bestimmung ist aber nicht so groß wie die Dicke der Kurve vermuten lassen könnte. Sie ist nur so groß, wie der Unschärfe der Begrenzungslinien entspricht. Wenn man die Flächen mißt, folgt man natürlich der Mitte der Kurve.

Fig. 3. Aufnahme von Menschenserum, vierfach verdünnt, bei p_H 8, Ionenstärke 0,1, zwei Stunden mit 7 Volt/cm betrieben, negative Seite. Die Komponenten sind von links Albumin, Globulin α, β und γ.

Für photographische Aufnahmen ist es zweckmäßig, eine helle Linie in einem dunklen Felde zu haben; man kann dann mehrere Kurven auf derselben Platte exponieren. Die Methode muß aber auch Ablesungen an den Kurvengipfeln ermöglichen, und dann ist es vorteilhafter, eine dunkle Kurve in einem hellen Felde zu haben. Dies kann auch leicht erzielt werden. Man hat nur den schrägen Spalt durch einen gespannten, schrägen Draht zu ersetzen. Diese Anordnung, die viel einfacher ist, gibt natürlich dicke Bodenlinien, was indessen für Ablesungen der Lagen der Komponenten bedeutungslos ist. In Fig. 4 ist eine Aufnahme mit einem gespannten Draht zu sehen.

Die Schärfe der Kurve ist am größten für Spaltstellungen, die kleine Winkel mit der Vertikalachse bilden, aber dann hat man auch die geringste Kurvenhöhe. Nimmt der Neigungswinkel zu, so wird die Kurve nach und nach unschärfer, was auf den endlichen Dimensionen der Spaltbilder beruht. Es ist also vorteilhaft, sehr dünne Spaltbilder zu haben. Wie schon erwähnt, kann man den horizontalen Spalt nicht weiter als bis zu einer gewissen Grenze verkleinern, aber bei

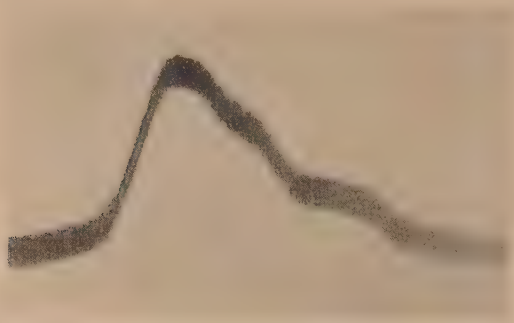


Fig. 4. Aufnahme von einer Globulinfraktion aus Pferdeserum, Konzentration 1,8 Proz., bei p_H 7,7 vier Stunden mit 6 Volt/cm betrieben, positive Seite, mit einem gespannten Draht ausgeführt. Die Fraktion besteht hauptsächlich aus Globulin γ neben etwas Globulin β.

der optischen Abbildung läßt sich für Verkleinerung sorgen. Man stelle also die Lichtquelle mit Kondensorlinse und Spalt möglichst weit vom Apparat entfernt auf, um eine starke Verkleinerung zu erhalten. Es ist nur darauf zu achten, daß der Abstand zwischen Apparat und Spaltbild nicht zu klein wird. Die Ablenkungen der Spaltbilder werden dann auch klein. Um dem vorzubeugen, kann man die Schlierenlinse links vor die Zelle (Fig. 1) setzen.

Bei der Elektrophorese hat man an eine Sache zu denken, die bei der Zentrifuge nicht notwendig ist: die Abschirmung der Zellen voneinander und von dem umgebenden Thermostat. Alles Licht, das in die Kamera kommt, muß die Elektrophoresezelle passiert haben. Kommen auch seitliche Strahlen hinein, so zeichnen diese eine andere Kurve, die sich der gewünschten Kurve überlagert[8]). Man muß also eine Maske vor das U-Rohr setzen, die nur durch die Zellen Licht passieren läßt. Außerdem muß man ein schmales Lichtbündel verwenden, das nur den einen Schenkel des U-Rohrs belichtet. Oder man kann beide Schenkel belichten und den einen mit einer Scheibe abschirmen.

Wegen der optischen Unvollkommenheit der Zellen und der Thermostatfenster bekommt man auch ohne Gradienten im U-Rohr in der Kamera eine etwas krumme Kurve. Bei genauen Messungen muß man diese kleinen Gradienten in den Glasplatten berücksichtigen und für sie eine Korrektur anbringen. Das macht man so, daß man die Kurve für denselben Neigungswinkel, der in der Hauptaufnahme angewandt wurde, photographiert, und diese Kurve als Nullinie verwendet.

[8]) Über die Ausnützung dieses Umstandes siehe weiter unten.

Diese Korrekturkurven kann man aber für einige verschiedene Neigungswinkel ein für allemal aufnehmen, falls man nur dafür sorgt, daß die Zellen immer dieselben Stellungen haben.

In Fällen, wo kein Teil des U-Rohrs mit Sicherheit frei von Gradienten ist, kann man nicht wissen, wohin man die Bodenlinie legen soll. Dieser Schwierigkeit, die auch in der Skalenmethode auftritt, kann hier in der folgenden Weise abgeholfen werden. In der Maske, die hinter dem U-Rohr steht, bringt man vier Löcher von derselben Größe an. Zwei von ihnen lassen Licht durch die Schenkel, die anderen durch den Thermostat dicht an den Schenkel passieren. In dieser Weise bekommt man auf der Hauptaufnahme sowie auf der Aufnahme der Korrekturkurven noch eine andere Kurve, die den seitlichen Strahlen entspricht. Diese Kurve ist in den beiden Exponierungen ganz dieselbe. In den beiden Aufnahmen bringe man also die identischen Kurven zur Deckung, wonach man die Bodenlinie in ihrer richtigen Lage bekommt. In den meisten Fällen liegen die beiden Kurven auf der Aufnahme der Korrekturkurve so dicht beieinander, daß man sie nicht scheiden kann; das bedeutet, daß man die Bodenlinie in der Hauptaufnahme verwenden darf.

Fig. 5 zeigt eine Aufnahme von einem anderen Menschenserum, die mit Benützung dieser Methode zur Erzeugung der Bodenlinie erhalten ist. Hier kann man auch die Vorteile des keilförmigen Spaltes ersehen. Das erste Bild ist mit einem parallelen, das zweite mit einem keilförmigen Spalt gemacht.

Die Konzentration einer gewissen Komponente berechnet sich aus der Gleichung:

$$c = \frac{U}{F\,G\,k\,l\,a\,\mathrm{tg}\,\theta}.$$

Hier bedeutet: U die zu der Komponente gehörende Fläche auf der photographischen Platte; F den Vergrößerungsfaktor zwischen Platte und schrägem Spalt (Horizontalvergrößerung); G den Vergrößerungsfaktor zwischen Platte und Zelle (Vertikalvergrößerung); k den Zuwachs an Brechungsexponenten für die Einheitskonzentration; l den optischen Abstand zwischen Zelle und schrägem Spalt; a die Dicke der Zelle und θ den Neigungswinkel des schrägen Spaltes mit der Vertikallinie.

Falls man einen keilförmigen Spalt verwendet, ist der Neigungswinkel der Winkelhalbierenden einzusetzen.

In Tabelle I kann man die numerische Auswertung der Aufnahme in Fig. 5 sehen. Die Berechnung ist aber auch mit Hilfe anderer Expo-

Fig. 5. Aufnahme von Menschenserum, vierfach verdünnt, bei p_H 7,7, Ionenstärke 0,2, zwei Stunden mit 6 Volt/cm betrieben, positive Seite. Die Komponenten sind von rechts Albumin, Globulin β (doppelt), Globulin γ (flach) und endlich ein Anomaliegipfel (auch flach). Globulin α tritt nicht als Gipfel hervor, kann aber zwischen Albumin und Globulin β vermutet werden.

Tabelle I.

	Exponierung 1 $\theta = 37°$		Exponierung 2 $\theta = 72{,}5°$		Exponierung 3 $\theta = 48{,}6°$		Exponierung 4 $\theta = 62{,}8°$		Mittelwert
	kc	Proz.	*kc*	Proz.	*kc*	Proz.	*kc*	Proz.	Proz.
Albumin	695	64,1	(714)	(66,6)	718	60,6	785	65,5	64,2
Globulin α	92	8,5	82	7,6	113	9,5	101	8,4	8,5
Globulin β	175	16,1	182	17,0	212	17,9	195	16,3	16,8
Globulin γ	122	11,3	94	8,8	142	12,0	118	9,8	10,5
Anomaliegipfel	102	—	79	—	—	—	—	—	—
Summe	1186		1151		1185		1199		

nierungen aus demselben Experiment ausgeführt worden. Exponierung Nr. 1 ist die in Fig. 5, Nr. 2 ist mit einem größeren θ-Wert gemacht, um die Globulingipfel zu vergrößern (in dieser Exponierung erschien aber der Albumingipfel nicht mit). Nr. 3 und 4 sind zwei Aufnahmen auf der negativen Seite mit verschiedenen Neigungswinkeln. Da die Optik noch nicht endgültig fixiert ist, konnten Absolutwerte der Konzentrationen nicht ermittelt werden, die Ziffern in den Kolumnen *kc* sind den Konzentrationen nur proportional. Der Wert $kc = 714$ in Exponierung 2 ist das Mittel aus den anderen drei Exponierungen. Die Tabelle zeigt die Genauigkeit, welche diese Methode in einem nicht besonders günstigen Fall liefern kann.

Zusammenfassung.

1. Die von Philpot für die Ultrazentrifuge ausgearbeitete Methode zur Erzeugung von Sedimentationsdiagrammen wurde in die Elektrophoreseapparatur eingeführt, wobei die folgenden Verbesserungen angebracht wurden:

2. Durch Anwendung von Spalten an Stelle von Schneiden wurden die Kurven als solche erhalten und nicht wie in Philpot's Methode als die Grenze zwischen einem hellen und einem dunklen Felde.

3. Durch Einführung eines keilförmigen Spaltes konnte die Breite der waagerechten Teile der Kurve herabgesetzt werden.

4. Durch eine spezielle Anordnung wurde es ermöglicht, auch die Bodenlinie in der Kamera direkt und objektiv zu registrieren.

5. Die Vorteile der Methode wurden mit photographischen Aufnahmen belegt und ein numerisches Beispiel einer quantitativen Analyse gegeben.

* * *

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Professor Arne Tiselius ausgeführt als ein weiterer Beitrag zur Kenntnis und Verbesserung der elektrophoretischen Methoden, die im hiesigen Institut mit Unterstützung der Rockefeller- und der Wallenberg-Stiftung ausgeführt werden.

Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka, Japan.

Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen.

VI. Mitteilung: Über den Einfluß von Ultraschall auf das Drehungsvermögen von hochmolekularen Substanzen kolloider Natur.

1. Versuche an Gelatinelösungen.[1])

Von Naoyasu Sata. (Eingegangen am 27. Dezember 1938)

Einleitung.

Über die Wirkung von USW.[2]) auf hochmolekulare Substanzen sind schon einige Versuche durchgeführt worden. A. Szalay[3]) hat die Wirkung der USW. auf Lösungen von Stärke, Gummiarabikum, Gelatine usw. untersucht. Auf Grund der Viskositätsabnahme nach der Beschallung hat er eine Depolymerisation der genannten Substanzen konstatiert. E. Thieme[4]) hat neuerdings den Versuch wiederholt und interessante Beziehungen zwischen Viskositätsabnahme, Konzentration, Molekulargröße und Beschallungsdauer gefunden. Anderseits untersuchte C. W. Porter[5]) die Ultraschalleinwirkung auf unbeständige organische Moleküle, wie z. B. Benzazid in Benzol bzw. Anilin als Lösungsmittel. Trotz vorsichtiger Ausschaltung des Temperatureinflusses oder Entgasungseffektes der USW.[6]), wurde doch noch ein bedeutender Grad der Zersetzung des Azides festgestellt.

Eine Anzahl von hochmolekularen Substanzen sind optisch aktiv. Außerdem zeigen Gelatine, Agar-Agar, Tannin usw. eine zeitliche Änderung des Drehungsvermögens, welche als „Multirotation[7])" bezeichnet wird. Die Untersuchung der USW.-Einwirkung auf die optische Aktivität dieser Substanzen dürfte auch aufschlußreich sein.

Versuchsmaterial und Versuchsanordnung.

Als Gelatine wurde ein E. Merck'sches Präparat „white, extra fine Extra-Gold label P. G. VI" verwendet. Eine gewogene Menge dieser Gelatine wurde einige Stunden im Wasser gequollen. Dann wurde vorsichtig auf 40—50° C erwärmt, um die gequollene Gelatine vollkommen aufzulösen. Das Drehungsvermögen wurde mit dem Polarimeter von C. P. Goerz, Berlin, gemessen. Die Messungen wurden anfangs mit einem 200 mm Rohr für die 0,75proz. Lösung und 220 mm Rohr für die 0,3proz. Lösung ausgeführt. Die 0,75proz. Lösung wird aber nach einigen Tagen durch das Altern und die wiederholte USW.-Beschallung trübe und rotbräunlich gefärbt, so daß daran Messungen mit dem 200 mm Rohr undurchführbar waren. Daher wurde für die weiteren Versuche ein 100 mm Rohr verwendet.

Eine wie oben erwähnt hergestellte Gelatinelösung bestimmter Konzentration wurde in zwei Teile geteilt. An einem Teil der Lösung wurde die zeitliche Änderung der Drehung, namentlich die Multirotation gemessen. Nach denselben Zeiten wurde der andere Teil der Gelatinelösung mit USW. beschallt, und die Änderung der Drehung verfolgt. Die USW.-Einwirkung betrug bei den ersten Versuchen 1 bis 7 Minuten. Weil es sich aber herausstellte, daß die Änderung der Drehung bei diesen Beschallungsdauern noch keinen Grenzwert erreicht hat, wurden zuletzt Versuche mit der Beschallungsdauer 40 bis 60 Minuten angestellt, wobei die Rotation den Grenzwert ergibt. Um den störenden Einfluß der Temperaturerhöhung auszuschalten, wurde in Abständen von einer Minute je eine Minute beschallt, und in der Zwischenzeit die Lösung mit fließendem Wasser gekühlt.

---

[1]) Deutsch bearbeitet von H. A. Wannow (Leipzig).
[2]) Abkürzung von Ultraschallwellen; apparative Einzelheiten siehe N. Sata, Kolloid-Z. **71**, 53 (1935).
[3]) A. Szalay, Z. physik. Chem. Abt. A **164**, 233 (1933); Physik. Z. **35**, 293 (1934).
[4]) E. Thieme, Physik. Z. **39**, 384 (1938).
[5]) C. W. Porter, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1497 (1938).
[6]) L. Bergmann, Der Ultraschall (Berlin 1937), S. 178.
[7]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden und Leipzig 1924), 261.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I—IV und den Fig. 1—4 zusammengestellt. Die Rotation wurde durch die spezifische Drehung ausgedrückt. Einfachheitshalber ist das Minus-Zeichen (—) der *l*-Drehung in den Tabellen fortgelassen.

Tabelle I. Konz. 0,75 Proz. (Zimmertemp. 22 bis 25° C).

Alter in Stunden	Ohne USW.-Beschallung	USW.-beschallte Lösung vor der Beschallung	gleich nach der Beschallung von 1 Min.	4 Min.	7 Min.
0	117,34	117,34	109,33	—	—
24	130,67	128,67	—	112,67	113,34
48	148,00	134,67	130,00	116,67	114,67
96	153,34	134,00	124,67	118,00	114,67
120	150,01	120,67	117,34	112,67	111,34
144	152,20	120,00	—	114,67	112,00
168	156,00	120,00	—	113,34	105,34
192	155,34	116,00	—	—	110,67
216	156,00	116,00	—	—	101,34 (n. 1 Std.)*)
					106,67 (n. 3 Std.)
					108,00 (n. 5 Std.)

*) Hier ist die Messung gleich nach der Beschallung nicht durchführbar und erst nach einigen Stunden ist eine Drehung feststellbar.

Tabelle II. Konz. 0,30 Proz. (Zimmertemp. 22 bis 25° C).

Alter in Stunden	Ohne USW.-Beschallung	USW.-beschallte Lösung vor der Beschallung	gleich nach der Beschallung von 1 Min.	4 Min.	7 Min.
0	122,68	122,68	118,40	116,89	115,37
24	132,07	124,48	119,92	118,40	118,40
48	141,17	127,51	118,40	115,37	113,85
72	135,10	119,92	110,81	103,23	103,23
96	129,03	115,37	107,78	102,33	101,70
120	136,62	115,37	—	113,85	113,85
192	133,58	118,40	118,40	110,81	113,85
240	133,58	121,44	112,33	—	112,33

Tabelle III. Konz. 0,75 Proz. (Zimmertemp. 13 bis 17° C).

Alter in Stunden	Ohne USW.-Beschallung	USW.-beschallte Lösung vor der Beschallung	gleich nach der Beschallung von 1 Min.	4 Min.	7 Min.	Drehung nach*) 2 Std.	5 Std.	9 Std.
0	125,25	—	—	—	—			
7	170,55	170,55	154,56	146,56	131,91			
24	193,20	185,20	178,54	141,23	130,58			
48	195,86	189,20	165,22	141,23	118,58			
72	205,19	190,53	—	138,57	123,91			
96	202,52	170,55	—	—	—	121,25	142,57	153,23
120	207,85	167,88	—	—	—	147,90	—	157,22
168	217,21	178,57	—	—	—	150,58	157,25	166,58
192	217,21	171,91	—	—	—	143,92	155,91	159,91
216	227,87	171,91	—	—	121,27**)	—	—	161,25
240	222,54	162,58	—	—	114,60	—	—	150,58
264	221,21	159,91	—	—	117,27	—	—	146,59
288	226,54	154,58						
336	230,54	162,58						
360	222,54	161,24						

*) Von 96 Std. ab ist die Rotation gleich nach der Beschallung wegen Trübung und Färbung der Lösung nicht meßbar.

**) Nach 216 Std. ist die Rotation gleich nach der Beschallung wieder feststellbar.

Tabelle IV. Konz. 0,75 Proz. (Zimmertemp. 13 bis 17° C).

Alter in Stunden	Vor Beschallung	Drehung gleich nach der Beschallung (Beschallungsdauer in Minuten) 7	10	15	20	30	40	50	60
48	195,86	118,58	—	113,25	111,92	109,26	110,59	110,59	110,59
72	157,22	—	110,59	—	103,93	—	106,59	—	—
96	138,57	—	106,59	—	103,93	—	103,93	—	—
120	126,58	—	101,26	—	99,93	—	97,27	—	—
144	129,24	—	97,27	—	101,26	—	97,27	—	—
192	105,23	—	95,93	—	94,60	—	86,61	87,94	—
216	102,61	—	89,28	—	90,62	—	89,28	—	—
240	93,28	—	—	85,29	—	83,95	86,62	—	—
264	87,95	—	—	83,95	—	82,62	—	83,95	—
288	82,62	—	—	81,29	—	81,29	—	82,62	—
336	85,29								
360	83,95								

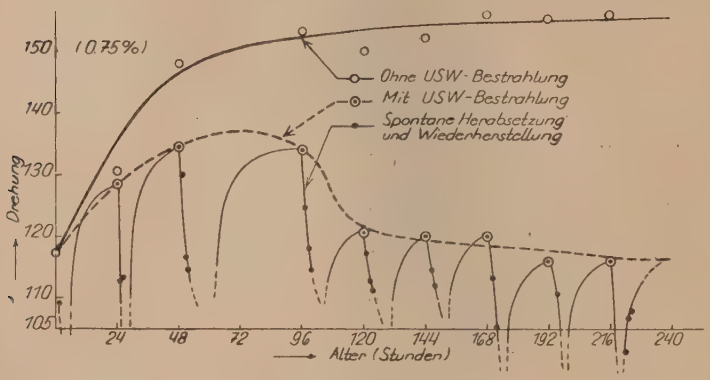


Fig. 1

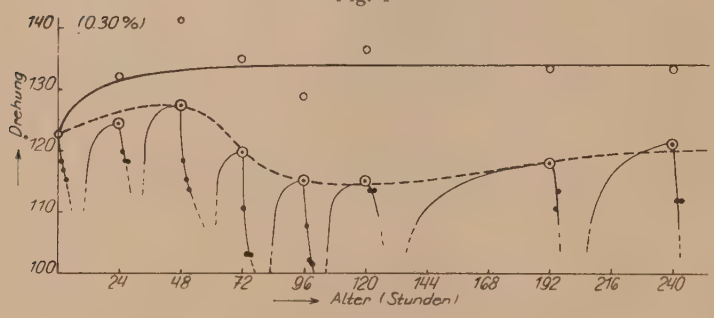


Fig. 2

bemerken. Trotzdem die Beschallung, wie oben erwähnt, jede Minute unterbrochen und erst nach der Abkühlung fortgesetzt wurde, nimmt die Lösung nach einer Behandlungszeit von 3 bis 4 Tagen eine rotbräunliche Färbung an und wird trübe. Daher ist bei einer 0,75proz. Lösung beim Alter 96—120 Stunden die Messung mit dem 200 mm Rohr nicht ausführbar, und es wurde ein 100 mm Rohr benutzt. Nach 144 bis 168 Stunden ist die Messung sogar im 100 mm Rohr, gleich nach der Beschallung, nicht ausführbar wegen der spontanen Färbung und Trübung. Die nicht beschallte Lösung erleidet dagegen außer der Rotationsänderung keine weiteren Veränderungen durch das Altern, und die Messung ist mit dem 200 mm Rohr ohne Schwierigkeit ausführbar. Daher ist in dem oben genannten Fall der Rotationswert erst einige Stunden nach der Beschallung feststellbar, wie in Tabelle I bzw. III angegeben. Wenn man nun die Gleichgewichtswerte verbindet, erhält man die USW.-Kurve der Multirotation. Diese Kurven, die in den Fig. 1—3 gestrichelt gezeichnet sind, besitzen in allen Fällen eine ähnliche Form. Dabei ist besonders darauf hinzuweisen, daß sie nicht eine typische Sättigungskurve, wie die der Multirotation darstellen, sondern daß bei einem bestimmten Zeitpunkt (72—120 Stunden bei einer 0,75proz. Lösung; 48—96 Stunden bei einer

Erörterung.

Das Drehungsvermögen von Gelatinelösungen wird, wie erwartet, durch den Einfluß von USW. stark herabgesetzt. Der Vorgang verläuft ziemlich kompliziert. Die durch Beschallung verminderte Drehung wird durch 12—15stündiges Stehenlassen zum größten Teil wiederhergestellt. Wenn die Beschallungsdauer nicht zu lang ist, so ist dieser Vorgang reversibel, wie dies aus den Fig. 1—3 zu ersehen ist. Jedoch ist eine allmähliche Verminderung der Gleichgewichtswerte zu

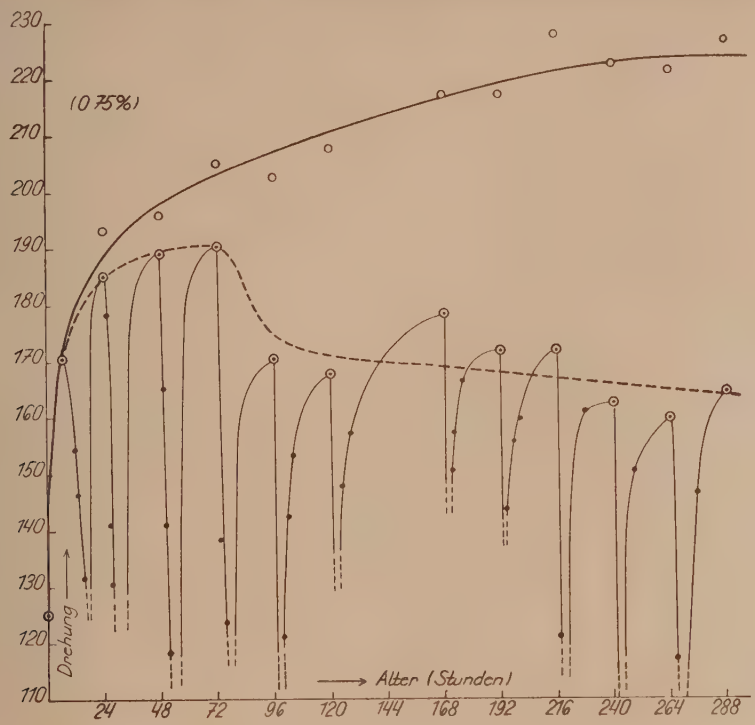

(0.75%)
Drehung
Alter (Stunden)
230
220
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
24
48
72
96
120
144
168
192
216
240
264
288

Fig. 3

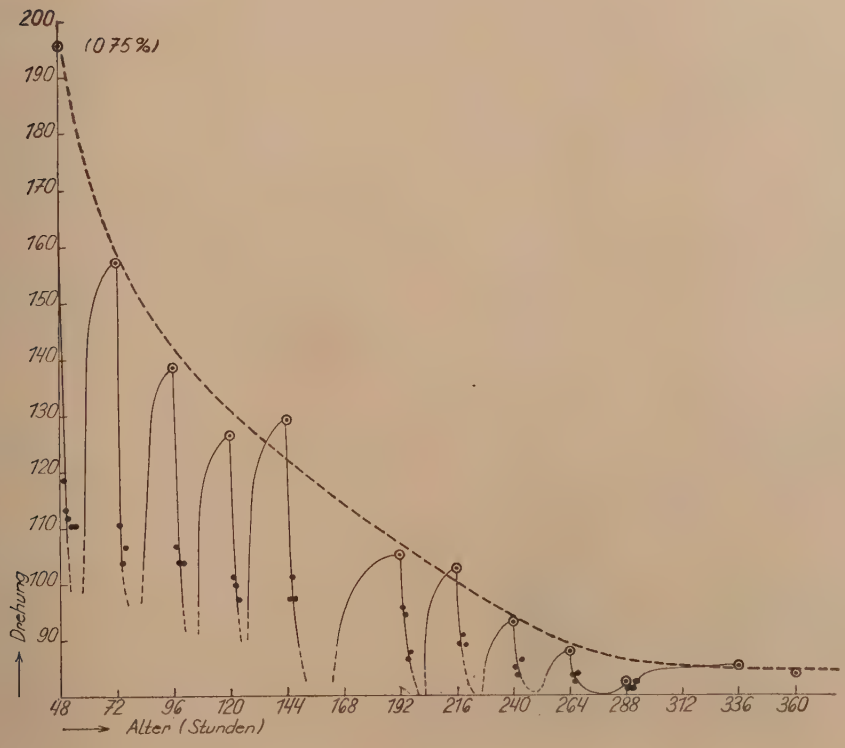

(0.75%)
Drehung
Alter (Stunden)
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
48
72
96
120
144
168
192
216
240
264
288
312
336
360

Fig. 4

0,3proz. Lösung) ein plötzlicher Abfall der Rotation zu erkennen ist. Dieser Abfall fällt ungefähr mit dem Zeitpunkt zusammen, bei dem die obenerwähnte Färbung und Trübung der Lösung eintraten. Es wird daher vermutet, daß die Erscheinung eine Überlagerung von zwei entgegengesetzten Wirkungen, nämlich der Rotationserhöhung durch die Multirotation und der durch USW.-Beschallung hervorgerufenen Erniedrigung darstellt. Zur Klärung dieser Frage wurden weitere Untersuchungen vorgenommen.

Es wurde zunächst der Einfluß längerer Beschallungsdauer verfolgt. Dazu wurde eine 0,75proz. Lösung verwendet, die auch bei den Versuchen der Tabelle II benutzt wurde. Die Untersuchungen wurden aber nicht mit einer frisch hergestellten Lösung, sondern mit einer 48-Stunden gealterten durchgeführt. Wie aus der Tabelle IV und Fig. 4 zu ersehen ist, erreicht die Rotationsabnahme durch eine 30—40minutige Beschallung einen Grenzwert. Dieser Grenzwert wird aber nur bei einer ununterbrochenen Beschallung ohne längere Pausen erhalten. Daß die Rotation durch längeres Stehenlassen ihren Gleichgewichtswert erreicht, ist dieselbe Erscheinung wie im vorhergehenden Fall mit kürzerer Beschallungsdauer. Aber hier ist der wiederhergestellte Gleichgewichtswert bedeutend kleiner, und die Kurve hat einen fast linearen Verlauf bei wiederholter Beschallung. Nach 11—12 Tagen wird der endgültige Grenzwert erreicht (siehe Fig. 4). Von diesem Zeitpunkt ab, liegt die Herabsetzung der Rotation durch Beschallung innerhalb der Versuchsfehlergrenze. Mit anderen Worten ist die Lösung jetzt USW. inaktiv geworden. Nach dem Versuch ist die Lösung dünnflüssig wie Wasser, während der mit USW. nicht beschallte Rest der Lösung sehr zähe ist und sogar bei 10—12° C zu einer weichen Gallerte erstarrt. Außerdem ist die rotbräunliche Färbung der Lösung noch zu erkennen. Die Trübung, welche anfangs gleichzeitig mit der Färbung auftrat, verschwindet nach einigen Tagen durch wiederholte Behandlung.

Aus diesen Resultaten kann man schließen, daß die USW.-Wirkung nicht nur ausschließlich auf eine Depolymerisation zurückzuführen, sondern als Summeneffekt von wenigstens zwei Wirkungen aufzufassen ist. 1. Die spontane starke Herabsetzung der Rotation, welche gleich nach der Beschallung eintritt, die aber beim Stehenlassen zum größten Teil rückgängig wird. 2. Die allgemeine Erniedrigung der Multirotationskurve.

Diese beiden verschiedenen Effekte könnte man vielleicht folgendermaßen erklären:

Der spontane starke Abfall der Rotation durch die USW.-Einwirkung kann auf Dehydratation oder auf Zerstörung der Hydrathüllen zurückgeführt werden. Als ähnlicher Vorgang ist die Denaturation der Eiweißstoffe, ferner das resoluble Verhalten einiger hydrophiler Kolloide beim Eintrocknen und wieder Lösen zu nennen. Die allgemeine Herabsetzung der Multirotation durch USW. wird jedoch auf eine „Depolymerisation" zurückgeführt. Dieser Effekt wird nicht durch Stehenlassen aufgehoben. Außerdem weisen die Trübung und die Färbung der Lösungen darauf hin, daß hier eine echte chemische Zersetzung wie Depolymerisation auftritt.

Daß die bei der USW.-Beschallung auftretende Thixotropie einen ähnlichen Verlauf zeigt, haben wir in einer vorhergehenden Mitteilung[8]) berichtet.

Inwieweit die eigentliche Schallwirkung und inwieweit die Nebenwirkungen der Schallschwingungen dafür verantwortlich sind, bleibt uns als zukünftige Aufgabe.

Zusammenfassung.

1. Es wird die USW.-Wirkung auf das optische Drehungsvermögen von Gelatinelösung untersucht.

2. Es wird festgestellt, daß die USW.-Wirkung erstens eine spontane starke Herabsetzung der Drehung verursacht, welche aber beim Stehenlassen zurückgeht; und zweitens eine allgemeine Senkung der Multirotationskurve hervorruft.

3. Der erste reversible Effekt wird auf eine Dehydratation oder Zerstörung der Hydrathüllen zurückgeführt, die irreversible Senkung der Multirotation jedoch auf eine chemische Zersetzung, wie Depolymerisation.

4. Es wird der Einfluß längerer Beschallungsdauer untersucht. Die Multirotationskurve fällt in diesem Fall schnell ab, und die Lösung wird nach 10—12 Tagen USW.-inaktiv.

5. Es wird darauf hingewiesen, daß die durch die Beschallung hervorgerufene Trübung und Färbung in wichtigem Zusammenhang mit dem Mechanismus der USW.-Einwirkung steht.

[8]) N. Sata und N. Naruse, Kolloid-Z. **86**, 102 (1939).

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.

Über den Alterungsvorgang von Nitrozellulose in verschiedenen Medien.

Von K. Kanamaru. (Eingegangen am 27. Dezember 1938)

Man hat bisher in der Fabrik häufig die Erfahrung gemacht, daß sich die Viskosität einer mittel- oder niedrigviskosen Nitrozellulose bei ihrer Aufbewahrung in Wasser im Verlauf längerer Zeit wieder erhöht. In Anbetracht dieser Tatsache wurde der Verlauf des Alterungsvorganges bei Nitrozellulose in verschiedenen Flüssigkeitsmedien oder in Luft röntgenographisch oder viskosimetrisch verfolgt, da davon ein Beitrag zur Deutung des Alterungsmechanismus von Nitrozellulose zu erwarten war.

Experimenteller Teil.

1. Nitrozelluloseproben.

Gereinigte Ramiefasern wurden mit einem Nitriergemisch geeigneter Zusammensetzung nach gewöhnlichem Verfahren nitriert. Auf diese Weise wurden zwei verschiedene Nitrozelluloseproben erhalten, d. h. A mit einem Stickstoffgehalt von 13,10 Proz. und B mit einem von 12,82 Proz. Aus der Probe B wurde durch Druckkochung im Autoklaven eine niedrigviskose Probe C mit einem Stickstoffgehalt von 12,61 Proz.

Tabelle I.

	Dauer in Tagen	Probe A (Stickstoffgehalt = 13,1 Proz.). Die Viskosität η und der Winkel α für die Halbwertsbreite der stärksten Interferenz A_3 in dem Röntgendiagramm der Probe, aufbewahrt in							
		Luft		Benzol		Wasser		Alkohol	
		η	$\alpha(^0)$	η	$\alpha(^0)$	η	$\alpha(^0)$	η	$\alpha(^0)$
(a)	0	21,61	35,6	21,62	35,6	21,63	35,6	21,62	35,6
	214	21,73	35,5	23,06	33,1	38,85	25,4	36,66	20,2
	372	22,80	—	24,72	—	38,04	—	33,25	—
	459	21,16	36,6	27,03	32,0	31,29	25,29	27,59	21,3

	Dauer in Tagen	Probe B (Stickstoffgehalt = 12,82 Proz.). Die Viskosität η der Probe, aufbewahrt in					
		Luft	Petroläther	Benzol	CCl_4	Wasser	Alkohol
(b)	0	19,40	19,40	19,40	19,40	19,40	19,40
	90	19,20	21,58	21,46	22,45	23,31	33,04
	182	19,45	22,32	23,91	22,71	28,93	24,24

	Dauer in Tagen	Probe C (Stickstoffgehalt = 12,61Proz.). Die Viskosität η der Probe, aufbewahrt in				
		Luft	Benzol	CCl_4	Wasser	Alkohol
(c)	0	2,810	2,810	2,810	2,810	2,810
	91	2,872	2.980	2,690	3,271	3,346
	181	2,902	3,075	2,810	3,218	3,069

erhalten. Nach sorgfältigem und wiederholtem Waschen mit Wasser wurde jede der Proben bei 50° C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und einen Monat lang in einem P_2O_5-Exsikkator aufbewahrt.

2. Die verwendeten Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeitsmedien, in denen die Nitrozelluloseproben aufbewahrt wurden, wurden hergestellt, indem die im Handel befindlichen reinsten Präparate nach üblichen Verfahren gereinigt wurden. So wurden verwandt:

Siedepunkt in ° C/760 mm Hg

Äthylalkohol	78,32
Tetrachlorkohlenstoff	76,82
Benzol	80,11
Petroläther	(Sp. Gew. = 0,644)

Von jeder der in der obengenannten Weise erhaltenen Proben wurde ein Teil der Luft ausgesetzt und die übrige Menge auf jedes der Versuchsmedien verteilt, eingetaucht und in diesem Zustande für längere Zeit an einer kühlen und dunklen Stelle des Laboratoriums aufbewahrt, bevor eine Verwendung für die Röntgenauf-

nahmen sowie für die Viskositätsmessungen erfolgte.

3. Die Messung der Viskosität.

Die Viskositätsmessungen einer 1proz. Lösung der vollständig getrockneten Proben in Azeton wurden in einem gewöhnlichen Ostwaldschen Viskosimeter, das sich in einem Thermostat befand, ausgeführt. Die Temperatur war 25 $\pm$ 0,01° C. Die Resultate wurden durch die relative Viskosität der Lösung in bezug auf das Lösungsmittel Azeton ausgedrückt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt und graphisch in Fig. 1—3 wiedergegeben.

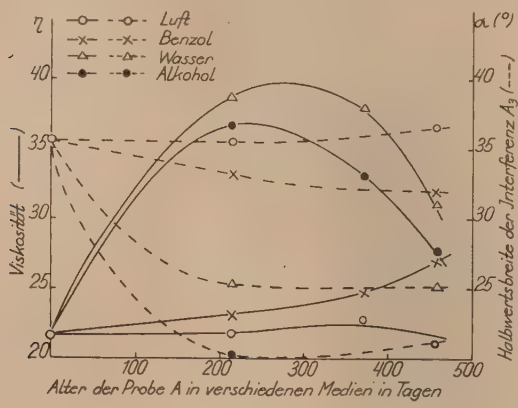


Fig. 1

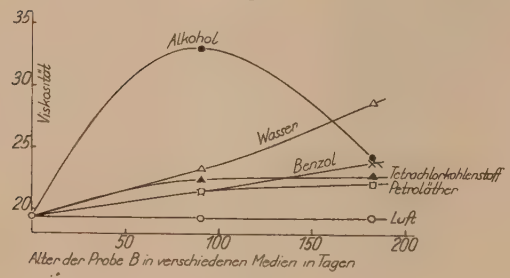


Fig. 2

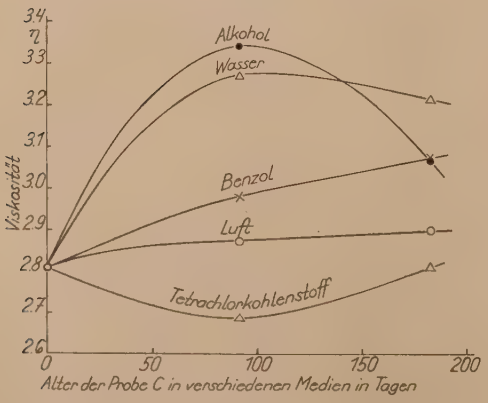


Fig. 3

4. Die Röntgenaufnahmetechnik.

Röntgenographisch wurde nur an der Probe A der Alterungsvorgang verfolgt. Für die Aufnahmen wurde eine Röntgenröhre mit Kupferantikathode verwandt. Die Expositionszeit betrug bei 45 KV und 6 mA 3—4 Stunden. Mit einem Mikrodensitometer wurde die Intensitätsverteilung der stärksten Äquatorinterferenz A_3 entlang der bogenweisen Mittellinie des Debye-Scherrer-Kreises vermessen, indem die Aufnahme um ihr Zentrum gedreht wurde. Als Maß für den Parallelitätsgrad der Kristallite wurde der Winkel α berechnet, der die Halbwertsbreite der so erhaltenen Intensitätsverteilungskurve an dem Durchstoßpunkt des Diagrammes bildet, wobei natürlich die Grundschwärzung des Filmes von der vermessenen Intensität zur Korrektion abgezogen wurde.

In Fig. 4—7 sind die Diagramme der bei siebenmonatiger Aufbewahrung der Probe A in einigen typischen Medien erhaltenen Proben dargestellt.

Die in der obengenannten Weise erhaltenen Winkel α dieser Proben sind auch in Tabelle I zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie aus Fig. 1—3 ersichtlich ist, bleibt die Viskosität der in unpolarer oder schwach polarer Flüssigkeit, wie CCl_4 oder Petroläther aufbewahrten Probe, wie die luftgetrocknete Probe im allgemeinen mit der Zeit unveränderlich oder steigt, wie bei der in C_6H_6 aufbewahrten Probe, nur sehr langsam an, während sie bei der Aufbewahrung in polarer Flüssigkeit, wie H_2O oder Äthylalkohol, erst mit der Zeit ziemlich stark ansteigt, aber im weiteren Verlaufe nach Überschreiten eines Viskositätsmaximums wieder die Tendenz zeigt, sich zu verringern.

Je mehr sich die Parallelität der Kristallite erhöht oder nach der Fransenmizellartheorie je weiter sich die nicht-kristallisierten, leicht quellbaren Bereiche verkleinern, d. h. also je dichter die Gelstruktur einer Probe wird, um so schwieriger verläuft der Quellungs- bzw. Lösungsvorgang der Probe und um so stärker nimmt im allgemeinen die Viskosität des daraus erhaltenen Sols zu. Da es unmöglich ist, daß sich die Hauptvalenzkettenlänge der Nitrozellulose beim Alterungsvorgang derselben unter den vorliegenden

Fig. 4. Nitrozellulose gealtert in Luft.

Fig. 5. Nitrozellulose gealtert in Benzol.

Fig. 6. Nitrozellulose gealtert in Wasser.

Fig. 7. Nitrozellulose gealtert in Alkohol.

Bedingungen durch Kondensation vergrößert, so ist die Viskositätserhöhung der Nitrozellulose im Verlauf ihres Alterungsvorgangs in polarer Flüssigkeit auf die in der oben beschriebenen Weise vor sich gehenden Erhöhung der Parallelität der Hauptvalenzkette zurückzuführen.

Auch die röntgenographischen Ergebnisse zeigen, daß die aus dem vermessenen Winkel α abzuleitende Kristalliten-Parallelität bei Aufbewahrung in unpolarer Flüssigkeit fast unverändert bleibt, ebenso wie die der in Luft aufbewahrten Probe, oder nur sehr langsam mit der Zeit abnimmt, während sie bei der Aufbewahrung in polarer Flüssigkeit, wie H_2O oder Alkohol, sehr stark abnimmt — und zwar besonders stark bei der Probe, deren Viskositätserniedrigung erheblich ist.

Auf welche Weise kann man nun erklären, daß die bei der Aufbewahrung in Luft oder in unpolarer Flüssigkeit nicht beobachtete Erhöhung der Kristalliten-Parallelität nur in stark polarer Flüssigkeit wie Äthylalkohol doer H_2O deutlich wahrnehmbar ist?

Der eine der Autoren hat mit einem anderen Mitarbeiter bereits früher röntgenographisch beobachtet[1]), daß beim Erhitzen von Hydratzellulosefasern in einigen Flüssigkeiten auf höhere Temperatur der Parallelitätsgrad der Kristallite erhöht und gleichzeitig eine durch Umorientierung der Hauptvalenzkette verursachte Rückverwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose bewirkt wird, und zwar, daß sowohl diese Parallelitätserhöhung wie auch die Rückverwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose in besonderem Maße vor sich geht, wenn das Behandlungsmaterial auf Hydratzellulose solvatisierend wirkt bzw. stark polar ist. In ganz analoger Weise, wie für diese Erscheinungen früher eine Begründung gegeben worden ist, läßt sich vermutlich auch für die bei der vorliegenden Arbeit gefundenen Erscheinungen eine Erklärung finden.

Es liegt also die Vermutung nahe, daß bei der Nitrozellulose in luftgetrocknetem Zustande die

[1]) T. Kubo und K. Kanamaru, Z. physik. Chem., Abt. A. **182**, 341 (1938).

Restvalenzen der OH-Gruppen auf der Mizellaroberfläche nur teilweise abgesättigt sind, so daß sich die Mizellen abbiegen oder schief gegeneinander geneigt stehenbleiben. Bei der Aufbewahrung der Nitrozellulose in einer polaren Flüssigkeit, die auf die Nitrozellulose stark solvatisierend wirkt, wird vermutlich die Flüssigkeit immer tiefer in die intermizellaren Räume, also in die nichtkristallisierten Bereiche hineingesogen, und nach langem Zeitverlauf wird die ganze Mizellaroberfläche oder die ganze Hauptvalenzkette der nichtkristallisierten Bereiche gleichmäßig mit einer Solvathülle bedeckt, so daß das freie Spiel der Mizellen oder der Hauptvalenzkette der nichtkristallisierten Bereiche gegeneinander — was natürlich die notwendige Grundbedingung für die Möglichkeit einer Umorientierung (der Mizellen oder der Hauptvalenzkette) ist, die die Erhöhung der Parallelität der Kristallite oder die Vergrößerung der kristallisierten Bereiche zur Folge hat — erleichtert wird.

Wenn die Probe in luftgetrocknetem Zustande gehalten oder in der unpolaren Flüssigkeit, die gegenüber der Nitrozellulose keine Affinität zeigt, aufbewahrt wird, ist eine derartige Erhöhung des Parallelitätsgrades der Kristallite oder der Hauptvalenzkette nicht zu erwarten, da dabei die oben genannte für die Möglichkeit einer Umorientierung notwendige Grundbedingung nicht erfüllt ist. Daß die Erhöhung der Parallelität der Kristallite sowie der Viskosität, wenn sie auch nicht so stark ist, bei der Aufbewahrung der Probe in der unpolaren Flüssigkeit, wie C_6H_6 oder Petroläther, doch etwas deutlicher wahrnehmbar ist als in dem Falle, wenn sie in luftgetrocknetem Zustande gehalten wurde, dürfte vielleicht dafür sprechen, daß auch derartige unpolare Flüssigkeiten auf die Nitrozelluloseprobe in gewissem Grade solvatisierend wirken, wenn es auch nur sehr schwach ist[2]).

Es ist nur sehr schwierig erklärbar, warum die Viskosität der Nitrozellulose, die in der stark polaren Flüssigkeit aufbewahrt worden ist, nach Überschreiten eines Viskositätsmaximums die Tendenz zeigt, mit der Zeit wieder abzusinken.

Das Röntgendiagramm einer Probe, bei der in der obigen Weise die Viskosität im Verlauf einer längeren Reifezeit schon herabgesetzt ist, ist kaum von derselben Probe zu unterscheiden, die so lange gereift wurde, daß sich ihre Viskosität gerade dem Viskositätsmaximum nähert (siehe Tabelle Ia). Demzufolge ist nicht zu vermuten, daß der einmal durch den Alterungsvorgang erhöhte Parallelitätsgrad der Mizelle oder Hauptvalenzkette in weiterem Verlauf der Reife wieder erniedrigt wird. Es ist auch sehr unwahrscheinlich, daß im Verlauf dieser Reifezeit die Nitrozellulose chemisch abgebaut wird und die Hauptvalenzketten derselben verkleinert werden.

Es wäre möglich, daß irgendwelche intermizellare Substanzen, die auf die Viskosität der Nitrozellulose große Einflüsse ausüben, durch die in die Struktur immer tiefer hineintretende polare Flüssigkeit letzten Endes herausgelöst werden oder daß die so aufgenommene Flüssigkeit teilweise in der inneren Struktur so hartnäckig zurückbleibt, daß man die Probe bei der gewöhnlichen Trocknungsbehandlung im Laboratorium kaum von ihr befreien kann, so daß die so zurückgehaltene Flüssigkeit auf die Messungsresultate der Viskosität einen großen Einfluß ausübt.

Kurz gesagt, die Ursache für die obengenannte Viskositätserniedrigung ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die Viskosität der Nitrozellulose nach Verlauf dieser Reifezeit durch irgendeinen Effekt herabgesetzt wird, der mit der Veränderung des Parallelitätsgrades oder der Größe der Kristallite bzw. der Hauptvalenzkette in keinem Zusammenhang steht.

Zusammenfassung.

1. Der Verlauf des Alterungsvorganges der Nitrozellulose in verschiedenen Flüssigkeitsmedien oder in Luft wurde röntgenographisch und viskosimetrisch verfolgt.

2. Die Ergebnisse zeigen, daß die Kristalliten-parallelität der Nitrozellulose im Laufe der Aufbewahrung derselben in unpolarer Flüssigkeit fast unverändert bleibt oder nur sehr langsam mit der Zeit abnimmt, ebenso wie bei der Aufbewahrung in Luft, während sie bei der Aufbewahrung in stark polarer Flüssigkeit sehr stark abnimmt.

3. Es wurde versucht, eine plausible Deutung für diese Befunde zu geben.

[2]) K. Kanamaru und Ju-yan Chao, Kolloid-Z. **84**, 85 (1938).

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Freien Universität Polens, Warschau.

Über die Heterogenität verschiedener Zellulosearten, III.

Von H. Lachs, J. Kronman und I. Żurawicki (Warschau).

(Eingegangen am 16. Januar 1939)

1. In Ergänzung der früher veröffentlichten Ergebnisse[1]) beschlossen wir, die durch einmalige fraktionierte Fällung erhaltenen Azetylzellulosefraktionen zwecks Untersuchung ihres Homogenitätsgrades einer weiteren Fraktionierung zu unterziehen. Es war nämlich — im Sinne von Staudinger[2]) — zu erwarten, daß die durch einmalige Fraktionierung erhaltenen Produkte nicht homogen sein können. Es mußte daher festgestellt werden, ob und inwieweit diese Fraktionen homogener sind als das Ausgangsprodukt, und überdies, ob die einzelnen Fraktionen hinsichtlich ihrer Viskosität scharf begrenzt sind, d. h. ob die unter gegebenen Bedingungen ausgefällten Fraktionen von höherer Viskosität keine wesentlichen Mengen weniger viskoser Produkte mitreißen.

2. Es wurden die früher[1]) mit B, C, E und F bezeichneten Holzzellstoffe sowie gebleichte Linters untersucht. Die Azetylierung und die erste Fraktionierung wurde genau auf die in der ersten Abhandlung beschriebene Weise ausgeführt. Je 1 g der einzelnen Fraktionen wurde dann in 100 ccm Chloroform gelöst und durch Zugabe von Methylalkohol fraktioniert[3]). Die Fraktionen IV konnten nicht untersucht werden, da die Ausbeute derselben meistens zu niedrig war. Nur im Falle der aus Rohstoff B erhaltenen Produkte betrug die Ausbeute der III. Fraktion 0,14 g, der IV. 1,48 g. In diesem Falle wurde der zweiten Fraktionierung die Fraktion IV und nicht III unterzogen. Die Fraktion I aus Rohstoff C ist nicht untersucht worden.

Die Beziehung zwischen der Menge der ausgefällten Azetylzellulose und der Menge des zugesetzten Methanols gestaltet sich analog, wie dies bei Fraktionierung durch Wasserzugaben zur Lösung im Essigsäure—Azeton-Gemisch der Fall war; um die Fällung einzuleiten, muß man verhältnismäßig viel Alkohol zugeben, dann aber fällen schon geringe Mengen Methanol ziemlich viel Azetylzellulose; die Fällung der letzten Anteile erfordert wiederum größere Methanolzugabe. Wir strebten danach, aus jeder Mutterfraktion drei Fraktionen zu erhalten, was jedoch nur in der Hälfte der Versuche gelang; in den übrigen Fällen wurden je zwei Fraktionen erhalten.

Das Reproduzieren der Ausbeuten der Fraktionen bot auch in diesen Versuchen erhebliche Schwierigkeiten, da die gleichen Methanolzugaben aus Lösungen verschiedener Produkte je nach dem Rohstoff und Fraktion verschiedene Mengen Niederschlag fällten. Für die Fällung der ersten Fraktion wurden 75—100 ccm, der zweiten 10—30 ccm, der dritten schließlich 20—65 ccm Methanol pro 100 ccm der ursprünglichen Lösung zugesetzt. Weitere Methanolzugaben verursachten keine Fällung mehr. Durch Verdampfung der Lösung nach der Ausfällung wurde festgestellt, daß in der Lösung nur etwa 1 Proz. der benutzten Menge Azetylzellulose bleibt, d. h. daß die Fällung praktisch vollkommen ist.

Das Methanol wurde in kleinen Mengen zugesetzt. Jede Zugabe fällte beträchtliche Mengen schleimigen Niederschlages aus, der sich beim Umrühren wiederum löste. Die Ausscheidung des eigentlichen Niederschlages ließ sich an einer Trübung der gesamten Lösung infolge Entstehung kleiner, beim Umschütteln nicht verschwindender Gelflöckchen erkennen. Nach Ausfällung genügender Niederschlagsmenge wurde die Flüssigkeit für 20 Minuten stehen gelassen (es wurde festgestellt, daß bereits nach 10 Minuten keine weitere Koagulation stattfindet), dann wurde der Niederschlag durch Zentrifugieren abgesondert. Die Zentrifugeröhren wurden mit entsprechenden Blechdeckeln versehen, was einerseits die Verdunstung der Lösungsmittel verminderte, anderseits das Hochreißen des Niederschlages verhütete, welches in offenen Röhren öfters stattfand.

Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wurde der Niederschlag durch Abpressen durch Batistläppchen von der überschüssigen Lösung möglichst befreit und an der Luft und dann im Trockenschrank bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Lösung wurde in der gleichen Weise die zweite bzw. auch die dritte Fraktion gefällt.

Die beschriebenen Operationen, hauptsächlich das Abpressen des Niederschlages, waren mit beträchtlichem Substanzverlust verbunden. Wie aus den unten angeführten Ausbeuten ersichtlich,

[1]) H. Lachs, J. Kronman und J. Wajs, Kolloid-Z. **79**, 91 (1937); **87**, 199 (1938); Przemysł Chem. **22**, 156 (1938).

[2]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 453.

[3]) Katsumoto Atsuki und Saburo Okaima, J. Soc. chem. Ind. Japan **39**, 57B (1936), Referat: Papierfabrikant **35**, 5 (1937); Elöd und Schmidt-Bielenberg, Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 27 (1934).

wurde aus 1 g einer primären Fraktion 0,54 bis 0,78 g als sekundäre Fraktionen zurückgewonnen, wobei nur etwa 1 Proz. Substanz in Lösung blieb. In einem Versuch wurde besonderes Gewicht auf die quantitative Seite gelegt, indem sämtliche an den Gefäßwänden und an Batist anhaftenden Reste sorgfältig gewogen wurden; in diesem Falle betrug die Ausbeute 94 Proz., und zwar 80,5 Proz. als sekundäre Fraktionen, 12,5 Proz. der oben erwähnten Reste und 1 Proz. durch Abdämpfen der Lösung gewonnener Substanz.

3. Die Viskosität der Produkte wurde an Lösungen in Chloroform (0,25 g pro 100 ccm Chloroform) mit Hilfe eines Ostwald'schen Viskosimeters gemessen, das in bereits beschriebener Weise kalibriert wurde. Die Kapillare des Viskosimeters war von 0,50 mm Durchmesser und 16,5 cm Länge. Die Durchflußzeit von Wasser ohne zusätzlichen Druck betrug 114,6 Sekunden. Beim Kalibrieren wurde der mittlere hydrostatische Druck im Viskosimeter für Wasser zu 182,1 $\pm$ 0,3 mm Wassersäule, die kürzeste Durchflußzeit, für welche das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz noch gültig ist, zu 74 Sek. bestimmt. Die Dichte der benutzten Lösungen war praktisch derjenigen von reinem Chloroform gleich, und zwar 1,480 (bezogen auf Wasser von 20° C). Somit betrug der mittlere hydrostatische Druck 269,4 mm Wassersäule. Die Durchflußzeit von reinem Chloroform unter eigenem Druck betrug 44,8 Sek., lag also außerhalb der Gültigkeitsgrenzen des Poiseuille'schen Gesetzes für das benutzte Viskosimeter. Aus diesem Grunde wurde die relative Viskosität von reinem Chloroform in bezug auf Wasser unter vermindertem Druck bestimmt. Aus drei Messungen bei verschiedenen Unterdrucken ergab sich im Mittel der Wert von 0,5630 $\pm$ 0,4 Proz., während sich aus den in den Landolt-Börnstein-Roth'schen Tabellen befindlichen absoluten Daten die Zahl 0,5636 berechnen läßt.

Wäre das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz gültig, so würde die Durchflußzeit von reinem Chloroform unter eigenem Druck 43,6 Sek. betragen; dieser fiktive Wert wurde den Berechnungen für die untersuchten Lösungen zugrunde gelegt.

4. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die primären Fraktionen (durch Fällung aus Essigsäure—Azeton-Lösungen erhalten) sind mit römischen Zahlen, die durch Fraktionierung derselben erhaltenen sekundären Fraktionen mit römischen Zahlen und entsprechenden Indizes bezeichnet. In den Tabellen ist die Ausbeute der sekundären Fraktionen

Tabelle I. Viskosität von Azetylzellulose-Fraktionen aus Zellstoff C.

Fraktion	Ausbeute g	t	η_{sp}	$\Delta\eta$
II	—	92,0	1,110	34,5
II_1	0,238	103,1	1,365	+
II_2	0,296	82,6	0,894	—
III	—	80,4	0,844	17,8
III_1	0,410	81,2	0,863	—
III_2	0,363	74,5	0,709	—
IV	—	72,1	0,654	—

Tabelle II. Viskosität von Azetylzellulose-Fraktionen aus Zellstoff F.

Fraktion	Ausbeute g	t	η_{sp}	$\Delta\eta$
I	—	79,6	0,826	53,0
I_1	0,222	64,1	0,470	—
I_2	0,343	87,2	1,000	—
II	—	92,1	1,113	19,4
II_1	0,308	96,7	1,218	—
II_2	0,080	87,1	0,998	—
II_3	0,565	86,4	0,982	—
III	—	82,5	0,892	14,4
III_1	0,171	84,4	0,936	—
III_2	0,529	78,7	0,801	—
IV	—	77,0	0,766	—

Tabelle III. Viskosität von Azetylzellulose-Fraktionen aus Zellstoff E.

Fraktion	Ausbeute g	t	η_{sp}	$\Delta\eta$
I	—	83,5	0,915	23,6
I_1	0,349	76,9	0,764	—
I_2	0,197	84,7	0,943	—
I_3	0,050	75,0	0,720	—
II	—	94,3	1,163	30,0
II_1	0,181	99,6	1,285	—
II_2	0,070	89,4	1,050	—
II_3	0,288	82,8	0,899	—
III	—	83,4	0,913	20,0
III_1	0,271	88,5	1,030	—
III_2	0,448	79,5	0,824	—
IV	—	74,7	0,713	—

Tabelle IV. Viskosität von Azetylzellulose-Fraktionen aus Zellstoff B.

Fraktion	Ausbeute g	t	η_{sp}	$\Delta\eta$
I	—	105,4	1,418	22,7
I_1	0,337	110,3	1,530	—
I_2	0,345	95,2	1,183	—
II	—	103,6	1,377	23,8
II_1	0,326	109,3	1,507	—
II_2	0,357	93,7	1,149	—
IV	—	84,4	0,936	54,7
IV_1	0,245	93,1	1,135	—
IV_2	0,312	87,8	1,014	—
IV_3	0,065	66,0	0,514	—

Tabelle V. Viskosität von Azetylzellulose-Fraktionen aus Linters.

Fraktion	Ausbeute g	t	η_{sp}	$\Delta\eta$
I	—	105,4	1,418	4,1
I_1	0,17	104,0	1,385	—
I_2	0,22	106,0	1,431	—
I_3	0,23	103,4	1,372	—
II	—	114,2	1,620	10,3
II_1	0,21	115,0	1,638	—
II_2	0,20	110,2	1,528	—
II_3	0,30	107,7	1,470	—
III	—	108,0	1,477	7,7
III_1	0,17	109,0	1,500	—
III_2	0,31	107,0	1,454	—
III_3	0,06	104,0	1,385	—
IV	—	103,5	1,374	—

(pro 1 g Ausgangsfraktion), die Durchflußzeit t und die spezifische Viskosität η_{sp} für Lösungen von der Konzentration 0,25 g pro 100 ccm Chloroform bei 20° C, und schließlich die Heterogenität $\Delta\eta$ der Ausgangsfraktionen angegeben, d. h. die maximale Viskositätsdifferenz der betreffenden sekundären Fraktionen prozentual in bezug auf die höchste Viskosität berechnet.

Wie vorauszusehen war, sind die primären Ausgangsfraktionen keine homogenen Produkte. Der Heterogenitätsgrad der einzelnen Fraktionen ist innerhalb weiter Grenzen veränderlich und schwankt für die meisten Produkte aus Holzzellstoffen zwischen 15 und 35 Proz., in zwei Fällen (Fraktion I aus Zellstoff F und Fraktion IV aus Zellstoff B) übersteigt die Heterogenität sogar 50 Proz. Es läßt sich keine Abhängigkeit des Heterogenitätsgrades vom Rohstoff und von der Fraktionsnummer feststellen. Die hohe Heterogenität der Fraktion IV aus Zellstoff B ist auf die große Ausbeute dieser Fraktion zurückzuführen. Die Heterogenität der Azetylzellulose-Fraktionen aus Linters ist bedeutend niedriger (4,1 bis 10,3 Proz.), was mit der schon früher festgestellten größeren Homogenität dieses Ausgangsstoffes verbunden ist.

Trotz der festgestellten Heterogenität der Fraktionen sind dieselben ziemlich scharf begrenzt hinsichtlich der Viskosität ihrer sekundären Fraktionen. In drei Fällen greifen die Viskositäten von sekundären Fraktionen der benachbarten primären Fraktionen übereinander, wobei die Differenzen die möglichen Versuchsfehler nicht bzw. nur wenig überschreiten; in einem Falle (Fraktionen II_3 und III_1 aus Zellstoff E) ist eine größere Differenz festzustellen; überdies sind die Fraktionen I und II aus Zellstoff B praktisch von gleicher Beschaffenheit. Daraus wäre zu schließen, daß das teilweise Mitreißen von weiteren Fraktionen im allgemeinen nur in beschränktem Maße stattfindet.

5. Berechnet man aus den Ergebnissen zweimaliger Fraktionierung den Heterogenitätsgrad der Produkte, so erhält man selbstverständlich höhere Zahlen, als dies bei einmaliger Fraktionierung der Fall war. Für diesen Vergleich muß die Heterogenität auf Grund einmaliger Fraktionierung ohne Berücksichtigung der Fraktionen IV berechnet werden, da der zweiten Fraktionierung (ausgenommen die Produkte aus Rohstoff B) nur die ersten drei primären Fraktionen unterzogen wurden. Somit ist die in der Tabelle VI angegebene Heterogenität mit der in der ersten Abhandlung angeführten nicht vergleichbar, da diese letztere unter Berücksichtigung der Fraktion IV berechnet wurde.

Tabelle VI. Vergleich der auf Grund einmaliger und zweimaliger Fraktionierung berechneten Heterogenität der Rohstoffe.

	Heterogenität der Zellstoffe				
	B	C	E	F	Linters
Auf Grund der Viskosität primärer Fraktionen	34,0	24,0	21,5	19,9	8,8
Auf Grund der Viskosität sekundärer Fraktionen	66,4	48,1	35,9	34,2	16,1

Aus der Tabelle VI ergibt sich, daß die relativen maximalen Differenzen der Viskosität von Fraktionen aus einzelnen Rohstoffen durch die zweite Fraktionierung etwa verdoppelt wurden. Die Reihenfolge der Zellstoffe in bezug auf ihre Heterogenität wurde jedoch nicht verändert; es würde daraus folgen, daß für den Vergleich der Rohstoffe untereinander auch eine einmalige Fraktionierung genügen könnte.

6. In zwei Fällen (für die Rohstoffe B und C) wurde auch die erstmalige Fraktionierung nach der hier beschriebenen Methode, d. h. durch Fällung mit Methanol aus chloroformiger Lösung ausgeführt, und zwar um zu prüfen, ob die beiden Methoden analoge Ergebnisse liefern. Zu diesem Zwecke wurde das Azetylierungsprodukt nach Absonderung der „nullten" Fraktion durch überschüssiges Wasser ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet, dann in Chloroform gelöst und durch sukzessive Methanolzugaben fraktioniert gefällt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Tabelle VII. Viskosität der aus Chloroformlösung gefällten Azetylzellulose-Fraktionen aus Zellstoff B. (Verwendet 2,8 g Azetylzellulose.)

Fraktion	Ausbeute g	t	η_{sp}
„G“	—	95,9	1,200
I	0,69	110,4	1,533
II	0,43	94,2	1,161
III	0,94	91,6	1,101
IV	0,10	59,6	0,367

Tabelle VIII[4]). Viskosität der aus Chloroformlösung gefällten Azetylzellulose-Fraktionen aus Zellstoff C. (Verwendet 10 g Azetylzellulose.)

Fraktion	Ausbeute g	t	η_{sp}
„G“	—	94,0	1,156
I	2,69	116,7	1,677
II	0,98	97,1	1,227
III	3,34	93,0	1,133
IV	2,12	86,6	0,986

Es erwies sich, daß unter Anwendung dieser Methode die Fraktionen in der Reihenfolge abnehmender Viskosität erhalten werden. Dieses Ergebnis darf als einleuchtend angesehen werden, da die Produkte von höchster Viskosität bekanntlich am schwersten löslich sind und daher zuerst gefällt werden sollten. Ein anderer Versuch, in welchem auf eine andere Weise präparierte Azetylzellulose nach der gleichen Methode fraktioniert wurde, führte zu demselben Ergebnis. Bei der Fraktionierung nach der früher beschriebenen Methode (aus der Lösung im Eisessig—Azeton-Gemisch) wurde derartiges Verhalten für Azetylzellulosen aus Baumwollzellstoff und aus abgebauten Zellstoffen (gereifte Alkalizellulose und Kunstseide) festgestellt. Im Falle normaler Holzzellstoffe und Linters wiesen hingegen stets die Fraktionen II, und nicht Fraktionen I, die höchste Viskosität auf. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden ließe sich nur durch die Annahme erklären, daß die vermutlichen Beimengungen, welche die Viskosität der aus Essigsäure—Azeton-Lösung gefällten Fraktion I herabsetzen, in chloroformiger Lösung ein anderes Verhalten aufweisen, und zwar entweder mit weiteren Fraktionen zusammen oder überhaupt nicht ausgefällt werden. Die endgültige Lösung dieser Frage wäre nur durch Absonderung und Untersuchung dieser eventuellen Beimengungen erreichbar.

Den letztbeschriebenen Versuchen ist eine lediglich orientierende Bedeutung zuzuschreiben. Aus diesem Grunde sehen wir von der Verwertung derselben für die Berechnung der Heterogenität der Rohstoffe und vom quantitativen Vergleich der Ergebnisse der beiden Fraktionierungsmethoden ab.

7. Zwecks Nachprüfung der oben beschriebenen Fraktionierungsmethode wurde ein künstlich hergestelltes Gemisch von zwei vorher abgesonderten Fraktionen verschiedener Viskosität einer Fraktionierung unterzogen.

Azetylzellulose aus Linters wurde zweimal fraktioniert; gleiche Mengen (je 0,7 g) von Fraktionen, welche die höchste Viskositätsdifferenz aufwiesen (spezifische Viskosität von 1,446 und 1,335) wurden zu einer gemeinsamen Lösung in Chloroform gelöst und durch Methanolzusätze fraktioniert ausgefällt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten.

Tabelle IX. Viskosität der aus dem Gemisch von gleichen Mengen zweier Fraktionen (η_{sp} 1,446 und 1,335) erhaltenen Fraktionen.

Fraktion	Ausbeute g	t	η_{sp}
I	0,30	109,3	1,507
II	0,21	108,7	1,496
III	0,10	103,3	1,370
IV	0,63	101,8	1,335

Berücksichtigt man die unvermeidlichen Versuchsfehler sowie die Verluste bei der Fraktionierung, so kann man auf Grund der angeführten Zahlen feststellen, daß sich die Bestandteile aus einem Gemische zweier Produkte mit genügender Genauigkeit wiederum absondern lassen. Die ersten zwei Fraktionen weisen annähernd die Viskosität des ersten, die letzten zwei des zweiten Bestandteiles auf, während keine Fraktionen von intermediärer Viskosität erhalten wurden.

Zusammenfassung.

Zwecks Bestimmung der Heterogenität von Azetylzellulose-Fraktionen, welche nach der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode erhalten wurden, und zwecks Nachprüfung, ob die unter bestimmten Bedingungen gefällten Fraktionen keine weniger viskosen Produkte mitreißen,

[4]) Die Fraktion I weist eine auffallend hohe Viskosität auf, die noch höher ist als die Viskosität der aus Linters (TabelleV) erhaltenen Produkte. Für diesen Umstand finden wir keine Erklärung; die verhältnismäßig hohe Viskosität der Fraktion IV ist hingegen mit der zu großen Ausbeute an dieser Fraktion verbunden.

wurde eine nochmalige Fraktionierung dieser Azetylzellulose-Fraktionen vorgenommen. Die Fraktionierung wurde durch Fällung der Azetylzellulose aus chloroformiger Lösung durch Methanolzusätze ausgeführt.

Es wurde festgestellt, daß die Heterogenität der primären Fraktionen von Azetylzellulose aus Linters von 4—10 Proz., aus Holzzellstoffen zwischen 14 und 55 Proz. schwankt, wobei sich keine Abhängigkeit von der Fraktionsnummer und vom Rohstoff beobachten ließ. Es findet im allgemeinen kein Mitreißen von weniger viskosen Produkten statt, da die sogar aus benachbarten primären erhaltenen sekundären Fraktionen in den meisten Fällen keine ineinandergreifenden Viskositätswerte aufweisen.

Die Korrektheit der Methode wurde auch durch einen Versuch bestätigt, in welchem ein künstliches Gemisch zweier Produkte von verschiedener Viskosität fraktioniert wurde, da dabei mit genügender Genauigkeit die ursprünglichen Bestandteile zurückgewonnen wurden.

Nachtrag zur Arbeit:

Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität.

XI. Der Einfluß der Ionenspreizung.

(Kolloid-Z. **85**, 34, 1938).

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

In oben genannter Arbeit ist der Verfasser auch kurz auf die Arbeiten von E. H. Büchner und seinen zahlreichen Mitarbeitern über „lyotrope Ionenreihen" eingegangen. Er hat diese Reihen als „Büchner'sche Ionenreihen" bezeichnet. Aus einem Briefwechsel mit den Herren Lektor Dr. Büchner, Dr. A. Voet und Dr. E. M. Bruins geht nun hervor, daß zwar die Idee, die bisherigen nur qualitativ geordneten Hofmeister'schen Ionenreihen durch eine quantitative Zahlenreihe zu ersetzen, von Herrn Büchner herrührt, daß aber die mathematische Lösung dieses Problems von Herrn Bruins stammt. Die Bezeichnung „Büchner'sche Zahlen" ist also in dieser Hinsicht irreführend, und man sollte diese Zahlen, falls man sie überhaupt mit einem Namen verknüpfen will, eher „Bruins'sche Zahlen" nennen.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Kolloidchemie des Mehles, Teiges und Brotes.

Von H. Haevecker (Berlin). (Eingegangen am 3. Februar 1939)

Das aus Getreide, insbesondere Weizen, hergestellte Mehl verdankt seine einzigartige Stellung als Nahrungsmittel den Eigenschaften seiner Eiweißkörper. Die Proteine des Weizenmehles ergeben mit der nötigen Menge Wasser vermengt den sogenannten Kleber, wodurch das Mehl die Fähigkeit erhält, mit Wasser Teig zu bilden. Im Teig ist kein sichtbares Wasser mehr enthalten, da es von den Eiweißstoffen gebunden ist. Weiterhin hat der Kleber die Eigenschaft, die während der Gärung sich bildende Kohlensäure in Form kleiner Bläschen festzuhalten, die späterhin dem Brot eine lockere Porung verleihen. Die wichtigste Eigenschaft des Brotes ist seine sehr große Oberfläche, die den Verdauungssäften eine gute Durchdringung ermöglicht. Da nun die Lockerung des Brotes und damit sein Wert von den physikalischen Eigenschaften des Klebers abhängt, sind die Eiweißstoffe des Weizens am häufigsten Gegenstand der Untersuchungen gewesen.

Die chemische Struktur des Weizeneiweißes ist noch nicht bekannt. Nach Mirski und Pauling handelt es sich wahrscheinlich um gefaltete Polypeptidketten. Diese sind aus Aminosäuren aufgebaut, und ihre wahrscheinliche Anzahl im Mehlprotein liegt in der Größenordnung 300 bis 400 oder mehr. Die Falten in den Proteinen werden in ihrer Lagerung wahrscheinlich durch Wasserstoffbindungen zwischen dem Peptidstickstoff und den Sauerstoffatomen gehalten. Die Natur dieser Bindungen ist wahrscheinlich derartig, daß sie durch mechanische Behandlung, wie Totmahlen des Mehles oder Überkneten des Teiges, zerstört werden kann. Jedenfalls geht durch diese beiden Einwirkungen die Möglichkeit verloren, den Kleber aus dem Teig als zusammenhängende Masse auszuwaschen. Die Proteinteilchen in dem Weizenendosperm würden nach dieser Theorie eine schwammige Struktur haben. Da die Wassermoleküle im Vergleich zu den Aminosäuren sehr klein sind, könnten

sie leicht in diese schwammige Struktur eintreten, was die hohe Wasserbindefähigkeit des Klebers erklärt. Andere Theorien sehen die Eiweißkörper als Stränge aus Peptidketten an, die sich bei Entfernung der Stärke durch Auswaschen zu Kleberfäden zusammenlegen.

Die alte Klassifikation der Proteine auf Grund ihrer Löslichkeit hat für Weizenmehle nur noch geringen Wert. Da die Proteine kolloider Natur sind, muß die Dispersion des Proteins in einem Lösungsmittel nicht notwendigerweise „Löslichkeit" im Sinne kristalliner Systeme bedeuten. Das im Weizen oder im Mehl vorhandene Protein ist wahrscheinlich ein aufgetrocknetes Hydrogel. Fügt man Wasser hinzu, so wird das Protein hydratisiert und geht je nach Menge des zugegebenen Wassers in ein Sol oder Gel über. Die Proteinteilchen zeigen dann die Eigenschaften eines Emulsoides. Neuere Arbeiten über Proteine haben gezeigt, daß die Löslichkeit der Proteine mit Peptisation gleichzusetzen ist, und die Wirkung des sogenannten Proteinlösungsmittels hauptsächlich in der Spaltung der großen Proteinkomplexe in kleinere Bruchstücke besteht, die dann als kolloide Sole in Suspension gehen. Die Eigenschaften der Weizenmehlproteine führen zu dem Schluß, daß man sie als typische lyophile Systeme ansehen muß. Eine Änderung der H^+- oder OH'-Konzentration verursacht eine verstärkte Hydratisierung des Proteins, wodurch es in einen Solzustand übergeht, in dem es einer wahren Lösung ähnelt. Jede Maßnahme, welche die Dehydratisierung solcher Proteinteilchen herbeiführt, verursacht Flockung und Fällung des Proteins.

Der Grad der Hydratation des Proteins kann auf verschiedene Weise gemessen werden. Berliner und Koopmann benutzen hierzu die Quellzahlbestimmung in verdünnter Milchsäure. Ebenso läßt sich durch Viskositätsmessung der Vorgang der Hydratation verfolgen. Kortner führt aus, daß, wenn wo die Löslichkeit der Proteine ein Peptisationsvorgang ist, diese einer einfachen Sinuskurve folgen müßte, d. h.: die Löslichkeit müßte mit steigender Salzkonzentration bis zu einem Maximum steigen, in dem das Gesamtprotein im Zustand maximaler Hydratation dispergiert ist. Bei weiterer Steigerung der Salzkonzentration findet eine Dehydratation statt, bis die Proteine das angelagerte Wasser verloren haben und ausfallen. Rich zeigte, daß die Löslichkeitskurven tatsächlich diese Form besitzen. Der dispergierte Anteil des Gesamtproteins, d. h. also die Höhe der Kurve hängt von der Natur der Ionen der als Lösungsmittel gewählten Salzlösung ab. Zum Beispiel dispergiert eine n-Lösung von KF nur 19 Proz. des Gesamtproteins, während eine n-Lösung von KJ 64 Proz. des Gesamtproteins erfaßt.

Neuere Arbeiten weisen darauf hin, daß eine vollständige Dispersion der Weizenmehlproteine nur durch Säuren oder Alkalien gelingt. Blish stellt fest, daß auch in verdünnter Essigsäure oder in Natriumsalizylatlösung 10—12 Proz. des dispergierten Proteins noch in so großen Teilchen vorliegen, daß sie mit der Superzentrifuge bei 30000—40000 Umdrehungen/Min. abgeschieden werden können. Die günstigste Konzentration für eine vollständige Dispersion liegt für Essigsäure bei 0,04 n. Bei dieser Konzentration ($p_H = 3$) erreichen die Hydratation und die Löslichkeit ihr Maximum. Von diesem Punkt an bis zu einem p_H von 1 oder 13 erreicht das Protein denselben Grad der Hydratation, wie er vor dem Säure- oder Alkalien zusatz bestand. In diesem Stadium ist die Fällung des Proteins eine vollständige, und die Viskosität der Suspension fällt.

Abgesehen von solchen Faktoren wie Temperatur, Verhältnis von Mehl zu Lösungsmitteln usw., ist der Anteil des Gesamtproteins, der durch eine wässerige Lösung verschiedener Salze erfaßt wird, abhängig von der Natur der Ionen und ihrer Konzentration in der Suspension. Die Ionen können in der Reihenfolge steigender Dispersionsfähigkeit nach der Hofmeister-Reihe geordnet werden. Für die Anionen ergibt sich folgende Reihenfolge:

$$F < SO_4 < Cl < Br < JC < NS < \ldots < \text{Salizylat} < OH.$$

Für die Kationen folgende:

$$Na < K < Li < Ba < Sr < Mg < Ca < \ldots < H.$$

Hiernach ist es verständlich, daß die Menge des durch Salzlösung extrahierten Weizenmehlproteins dem Aschegehalt des Mehles direkt proportional ist. Die Beziehung zwischen Proteinlöslichkeit und Aschegehalt bei Anwendung von destilliertem Wasser verläuft in einer annähernd rechtwinklig parabolischen Kurve mit dem Scheitelpunkt bei 0,65 Proz. Asche. Die Ähnlichkeit der Extraktionskurven eines Mehles, beginnend mit reinem Wasser und folgenden steigenden Konzentrationen eines Dispersionsmittels mit den Extraktionskurven des destillierten Wassers bei Mehlen verschiedenen Aschegehaltes zwingt zu der Annahme, daß der durch Wasser extrahierbare Anteil des Proteins nicht durch die Gegenwart eines bestimmten Mehlproteinkörpers bedingt ist, sondern nur den Betrag darstellt, der durch den Mineralgehalt des Mehles in wässeriger Lösung peptisiert wird. Extraktionsversuche mit Säuren und Laugen zeigten, daß die peptisierte Proteinmenge stark vom Aschegehalt des Mehles abhängt, d. h. von seiner größeren oder geringeren Pufferwirkung. Die Anzahl der Weizenmehlproteinfraktionen, die nötig sind, um die Mehlproteine restlos zu extrahieren, ist keine bestimmte und hängt nur von der Wahl des Dispersionsmittels ab. Aus diesem Grunde ist auch die Annahme verschiedener Proteinkörper abzulehnen. Die Abhängigkeit der „Qualität" eines Mehles von den Proteineigenschaften kann also nur durch Untersuchung des Proteins als Ganzes geschehen und nicht durch Teilung des Proteins in willkürliche Fraktionen.

Die von Fleurent versuchte Klassifizierung der Kleberqualität durch das Verhältnis Glutenin: Gliadin hat kaum noch eine Berechtigung. Die These, daß mit steigendem Gluteninanteil die Kleberqualität sinkt, konnte an russischen und amerikanischen Mehlen nicht bestätigt werden. Die Beschaffenheit der untersuchten Kleber ist zwar eine außerordentlich verschiedene und der Gehalt von Gliadin und Glutenin schwankte bedeutend, jedoch gerade entgegengesetzt dem von der Theorie geforderten Sinne. Auch durch Lagerung wird das vorhandene Verhältnis nicht geändert, trotzdem sich die Qualitäten deutlich wandeln. Der Kleber länger gelagerten Mehles nimmt weniger Wasser auf, was durch die Anhäufung freier ungesättigter Fettsäuren bedingt ist. Nach deren Entfernung durch Äther erhält der Kleber seine ursprünglichen Eigenschaften wieder.

Einen anderen Erklärungsversuch gibt Feyte. Danach sind die Verschiedenheiten in den mechanischen Eigenschaften des Klebers von dem p_H der Umgebung, in der er sich befindet, abhängig. Die Träger dieser Eigenschaften sollen aber nicht die stickstoffhaltigen Bestandteile sein, sondern eine ihrer chemischen Natur nach unbekannte Substanz, die

nicht durch Äther zu entfernen ist und leicht auf Behandlung mit Natriumsulfid und Kaliumzyanid reagiert. Es scheint, als ob in diesen Reaktionen Zystin und Zystein eine wichtige Rolle spielen.

Die alte Auffassung, daß Kleber aus Glutenin und Gliadin besteht, hat überhaupt nur geringe Bedeutung. Mit diesen Bezeichnungen sind lediglich zwei Teile des Klebers charakterisiert, die sich in ihrer Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit in Alkohol unterscheiden. Bei beiden handelt es sich aber nicht um chemisch oder physikalisch eindeutig definierte Stoffe. Die stärker voneinander abweichenden Ergebnisse verschiedener Forscher lassen sich leicht dadurch erklären, daß bei der Alkoholtrennung des Weizenmehlklebers, je nach Dauer und Art der Alkoholeinwirkung, eine verschieden weitgehende Denaturierung stattfindet. Bisher ist Natriumsalizylatlösung das Dispergiermittel, welches die natürlichen Proteineigenschaften am wenigsten verändert.

Calla und Rose dispergierten ausgewaschenen Kleber in Natriumsalizylatlösung, worauf die Lösung zentrifugiert und mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung fraktioniert gefällt wurde. Die mit steigender Magnesiumsulfatkonzentration fallenden Fraktionen enthalten steigende Mengen Amidstickstoff und fallende Mengen Argininstickstoff. Ausgenommen sind die zuletzt ausgefällten 10—15 Proz., in denen sich dieses Verhältnis umkehrt. Keine der Fraktionen ist mehr kleberähnlich. Aber nach ihrer Wiedervereinigung, Dispergierung und Ausfällung insgesamt wird wieder Kleber daraus erhalten. Hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften gehen die Fraktionen langsam ineinander über. Die Löslichkeit der Fraktionen und die Trübung der resultierenden Dispersionen zeigt, daß die Größe der Proteinteilchen mit wachsender Löslichkeit fällt. Diese Trennung in Teile, die in ihren Eigenschaften fortlaufend langsame Änderung zeigen und wieder zu Kleber vereinigt werden können, steht im Gegensatz zu der Alkoholtrennung, bei der Gliadin und Glutenin mit vollständig voneinander abweichenden Eigenschaften erhalten werden, aus denen rückwärts kein Kleber mehr hergestellt werden kann. Ebensowenig erhält man Kleber aus Lösungen von Gliadin und Glutenin in n/100 HCl, die mit Natronlauge bis $p_H=6$, d. h. bis zum isoelektrischen Punkt neutralisiert wurden. Der entstehende flockige Niederschlag hat keinerlei Ähnlichkeit mit Kleber. Austrocknung natürlich gewonnenen Klebers ruft keine merkliche Veränderung seiner kolloidchemischen Eigenschaften hervor, wogegen Alkoholbehandlung den Kleber verschlechtert bzw. ganz zerstört. Daher ist die Gewinnung künstlichen Klebers aus Glutenin und Gliadin unmöglich. Die Frage nach einer etwaigen Beteiligung irgendwelcher Ergänzungsstoffe am Prozeß der Kleberbildung erscheint unwesentlich, da die Hauptvorbedingung die Erhaltung seiner kolloidchemischen Eigenschaften ist. Untersuchungen an Kleber in Lösung haben stets die Gefahr, daß der Kleber durch die Lösungsmittel verändert wird. In Natriumsalizylat- und Harnstofflösung hält sich der Kleber über einen gewissen Zeitraum noch unverändert und ist im Bereich von p_H 6,1—9,2 ziemlich stabil. In Alkali oder stärkeren Säuren fällt beim Altern der Lösung die Viskosität schnell ab, und die Viskosität der Kleber verschiedener Qualität neigt zu demselben Wert, während in neutralen Medien sich Unterschiede herausbilden, die teilweise im Einklang mit der Kleberqualität stehen.

Die Qualität des Klebers, die letzten Endes wesentlich für die Qualität des Brotes ist, ist nun nicht durch die Eigenschaft der Proteine allein bestimmt. Der Kleber liegt im Mehl umgeben von Stärke, Fett- und Mineralbestandteilen vor. Der Einfluß der Mineralbestandteile ist bereits kurz besprochen worden. Ganz besonders stark ist aber auch der Einfluß der Mehlfette, deren Zusammensetzung je nach Dauer und Art der Lagerung gewissen Veränderungen unterliegt. N. P. Kosmin stellt fest, daß gesättigte Säuren keinen Einfluß auf den Kleber ausüben. Fügt man jedoch zu frischem Mehl Oleinsäure in Ätherlösung, und zwar gleichviel, ob in Gestalt eines zersetzten Fettes, wo sie quantitativ überwiegt, oder in reiner Form, so wird die Auswaschung des Klebers fast unmöglich. Mehl, das vor der Zugabe von Oleinsäure einen vorzüglichen Kleber lieferte, ergab nach Hinzufügung von 0,5 Proz. Oleinsäure ein stark zerkrümelndes, kaum zusammenhängendes Eiweißklümpchen. Geringe Mengen von Oleinsäure, 0,1—0,2 Proz., verleihen schwachen Klebern größere Zähigkeit und verwandeln starken Kleber in eine noch zähere, schon etwas trockene, wenig elastische Masse. Resnitschenko und Popzowa stellten fest, daß außer der Oleinsäure auch die Linol- und Linolensäure eine Zerkrümelung des Klebers bewirken, während die Palmitin- und Stearinsäuren in keiner Weise die kolloidchemische Beschaffenheit des Klebers beeinflussen. Maßgebend für diese Kleberbeeinflussung ist der ungesättigte Zustand der Säure, da eine Erhöhung des Gehaltes an ungesättigten Bindungen eine höhere Kleberzerstörung bewirkt, z. B. ist die Wirkung der Linolsäure auf den Kleber stärker als die der Oleinsäure von gleicher Konzentration. Wird der ungesättigte Zustand durch Hydrierung oder Bromierung aufgehoben, so tritt diese spezifische Einwirkung auf den Kleber nicht ein. Der ungesättigte Zustand einer Verbindung allein genügt aber nicht, um die Wirkung auf den Kleber zu kennzeichnen, da es eine Reihe ungesättigter Verbindungen gibt, die unwirksam sind. Unter den ungesättigten Verbindungen wirken nur folgende zerstörend auf den Kleber ein: die ungesättigten Säuren der Fettreihe mit einer oder zwei doppelten Bindungen und die Säuren mit dreifacher Bindung, die mehrbasischen ungesättigten Säuren und außerdem Akrolein. Von den die Kleberbeschaffenheit nicht beeinflussenden, ungesättigten Stoffen sind zu nennen: die freien ungesättigten Kohlenwasserstoffe, Allylalkohol, Cumarin und Furfurol. Sämtliche gesättigten Verbindungen üben auf den Kleber keinerlei spezifische Wirkung aus mit Ausnahme einer kleinen Gruppe von Stoffen, die Koagulierung von Eiweißstoffen und einen starken Kleberzerfall hervorrufen, nämlich: Silber- und Quecksilbersalze, Formalin, Schwefelsäure. In gewissem Sinne kann zu dieser Gruppe auch die Oxalsäure gerechnet werden, die in stärkerer Konzentration koagulierend wirkt. Ähnlich wirkt auch Akrolein, wodurch seine spezifische Wirkung als ungesättigte Verbindung in Frage gestellt wird. Das wirksame Prinzip in den kleberbeeinflussenden Stoffen bildet in erster Linie die Ungesättigtheit ihres Zustandes und zweitens ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten homologen Reihe nach folgender Formel:

$$R—CH:CH—COO—M,$$

worin R ein beliebiges oder beliebige Radikale und M ein Metall oder Wasserstoff bedeutet. Als Beispiel der günstigen Wirkung mag die Tatsache dienen, daß schwache Mehle während der Lagerung ihre Beschaffenheit verbessern, d. h., die beim Lagern des Mehles

infolge Fettzersetzung gebildete Oleinsäure verfestigt den von Natur aus schwachen und unelastischen Kleber.

Die Messung der Klebereigenschaften in Abhängigkeit von den Fettsubstanzen wurde von A. Kling mit dem Chopin-Extensimeter ausgeführt. Der extensimetrische Druck des Mehles ist um so größer, je größer das Verhältnis Kleber:Fettsubstanz ist. Auch beim Vergleich von ausländischen mit inländischen Mehlen wurde festgestellt, daß die ausländischen Mehle mit viel stärkerem Druck ein bedeutend höheres Verhältnis Kleber:Fettsubstanz bildeten. Es konnte nachgewiesen werden, daß der druckerniedrigende Einfluß, den die Fettsubstanz des Mehles ausübt, der Tatsache zuzuschreiben ist, daß das Fett, wenn es in Form eines dünnen Häutchens über der Oberfläche der zellenartigen Teilchen des Mehles ausgebreitet liegt, sich im Augenblick der Teigbereitung mehr oder weniger stark der Durchdringung mit dem Wasser und der Quellung des Mehles widersetzt. Die gewonnenen Resultate beweisen deutlich, daß es auf eine Reduktion der Spannung ankommt, die zwischen der Fettsubstanz und der zum Kneten verwandten Flüssigkeit besteht, wobei sich eine verstärkte Feuchtigkeitsaufnahme in einer Zunahme des Teigdruckes auswirkt. In frischgemahlenen Mehlen verhält sich das Mehlfett relativ träge gegen Wasser. Mit Beginn des Reifens und Alterns des Mehles entstehen Fettsäuren, die sich Wasser gegenüber, besonders gegen Wasser von p_H höher als 7, sehr aktiv zeigen; auch die Spannung Fettsubstanz:Wasser wird geringer, während der Druck des Mehles ständig zunimmt. Auch zwischen zwei gleichen Mehlen, von denen das eine an der Luft aufbewahrt und das andere entlüftet war, dann in einer Stickstoffatmosphäre gelagert wurde, besteht ein großer Unterschied zugunsten des an reiner Luft aufbewahrten Mehles. Bei diesem stieg der Teigdruck durch Kneten schneller als bei dem in der Stickstoffatmosphäre aufbewahrten.

Die Rolle der Stärke im Teig ist lange Zeit nur als Füllmittel betrachtet worden. Infolgedessen betrafen die meisten Untersuchungen die Verzuckerung der Stärke durch Diastase. Wenn auch die Viskositätsmessungen an Mehl—Wassersuspensionen darauf hinwiesen, daß in ihnen den Proteinen eine ausschlaggebende Wirkung zukommt, darf man nicht vergessen, daß das Verhältnis von Wasser zu Mehl im Teig ein völlig anderes ist. Im Teig ist das Mehl rund in der doppelten Menge vorhanden wie das Wasser. Da die Stärke den Hauptbestandteil des Mehles ausmacht, ist sie auch für die Eigenschaften des Teiges weitgehend verantwortlich. M. C. Markley untersuchte Stärke—Wasserteige im Farinographen. Der Farinograph besteht aus einer Knetmaschine, die laufend die zum Kneten verwendete Kraft aufzeichnet. Die Untersuchungen ergaben, daß der Stärke—Wasserteig als ein thixotropes System angesehen werden muß, d. h. in ruhendem Zustand stellt er ein Gel dar, welches unter dem Einfluß einer Scherkraft in ein Sol übergeht. Dieses wiederum geht nach einer gewissen Ruhezeit in ein Gel über. Diese Umwandlung von Sol in Gel und rückwärts kann bei Stärke—Wasserteigen mehrmals wiederholt werden. Die bei diesen Versuchen ermittelte Viskosität der Stärke liegt noch oberhalb der Viskosität eines im gleichen Verhältnis gemischten Teiges. Dieses beweist, daß die Stärke einer der wichtigsten Faktoren für die Viskosität und Beweglichkeit des Teiges ist. Die Stärken verschiedener Weizensorten sind nun keineswegs identisch. A. G. Kuhlmann stellte aus vergleichenden Viskositätsmessungen von 1 proz., 2 proz. und 3 proz. Gelen verschiedener Weizenstärken mit der Volumenausbeute des Brotes aus den entsprechenden Mehlmustern fest, daß 1. mit dem Steigen der Konzentration des Gels seine Viskosität zunimmt; 2. daß die Viskosität der Stärken aus verschiedenen Mehlproben verschieden ist; 3. daß die Stärken von Mehl aus weichem Winterweizen Gele von stärkerer Viskosität ergeben als Stärken von Mehl aus weichem Sommerweizen; 4. daß Mehl von besserer Backfähigkeit Gele von stärkerer Vikosität ergibt als Mehl von geringeren Eigenschaften. Die Versuche zum Studium der Verkleisterung der Stärke bei niedriger Temperatur wurden auf folgende Weise ausgeführt: eine Stärkeeinwaage von 1 g wurde mit einer Alkalilösung KOH von verschiedener Konzentration (von 0,1 bis 1 Proz.) bearbeitet. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 30° ausgeführt, d. h. bei einer solchen, bei welcher sich die Stärke im Wassermedium gar nicht verkleistert.

Bei der Wechselwirkung zwischen Stärke und Alkali wird bei einigen Proben folgende Erscheinung beobachtet: die Stärke quillt schnell, indem ihr Volumen stark zunimmt, wobei die Grenze zwischen der Stärke und der Lösung über ihr, die zu Anfang des Versuches scharf ist, sich allmählich verwischt. Danach tritt eine vollständige Verkleisterung der Stärke ein. Diese Erscheinung wird bei Proben mit stärkerer Alkalikonzentration beobachtet. Je stärker die Alkalikonzentration, desto schneller verläuft und endet der Verkleisterungsprozeß. Der Verkleisterungsprozeß verschiedener Stärkemuster bei ihrer Wechselwirkung mit Alkali verläuft verschieden: bei Stärken aus Mehl guter Qualität wird die Verkleisterung bei einer Alkalikonzentration von 0,4—0,5 Proz. beobachtet. Bei Stärken aus Mehl von geringer Backfähigkeit bei etwa 0,7 Proz. Die Geschwindigkeit der Verkleisterung ist bei den ersteren ebenfalls bedeutend größer als bei den letzteren.

M. C. Markley untersuchte im Farinographen Teige aus Mischungen von Mehl und Stärke. Diese Versuchsreihe lief von reinem Mehl über Mischungen mit steigendem Stärkeanteil bis zu reiner Stärke. Unabhängig von der Kleberqualität erreicht das Wasserbindevermögen des Teiges (gemessen bei gleicher Teigviskosität) ein Minimum in solchen Mischungen, in denen der Proteingehalt 7 Proz. beträgt. Die absolute Höhe der Wasserabsorption dieser Mischungen mit 7 Proz. Protein ist ein Maß für das Wasserbindevermögen des Klebers. Im Mehl ist das Wasserbindevermögen außerdem noch von der Menge des Klebers abhängig. Teige aus Mischungen mit geringerem Proteingehalt als 7 Proz. ähneln in ihren Eigenschaften denjenigen reiner Stärke—Wasserpasten, während oberhalb 7 Proz. Protein der Charakter eines Mehl—Wasserteiges gleichen Proteingehaltes überwiegt. Die Teigentwicklungszeit, d. h. die im Farinographen bestimmte Zeitspanne zur Erreichung eines Viskositätsmaximums, ist eine Funktion der über 7 Proz. liegenden Proteinmenge; unterhalb 7 Proz. zeigen sich keine Unterschiede. Aus diesen Tatsachen entwickelte Markley die Anschauung, daß der Kleber in der Brotkrume die Stärkekörner in Form dünner Häutchen umhüllt. Die hierzu nötige minimale Menge beträgt 7 Proz. Protein; unterhalb dieser geht infolgedessen die Teigbildungsfähigkeit verloren.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse im Roggenmehl. Das Eiweiß des Roggenmehles bildet keinen durch Auswaschen der Stärke isolierbaren

Kleber. Infolgedessen ist im Roggenmehl, wie Schulerud zeigen konnte, die Stärke der bestimmende Faktor für die Backfähigkeit. Die Viskosität argentinischer und russischer Roggenmehl-Suspensionen erreicht erst bei recht hoher Temperatur nennenswerte Größen, während deutsches und baltisches Roggenmehl bereits um 65 Grad ein Maximum der Viskosität aufweist. Diese Unterschiede wiederholten sich bei Untersuchungen der aus den Roggenmehlen isolierten Stärken. Nach einjähriger Lagerung jedoch glichen sich die Unterschiede aus. Die „weichen" Stärketypen lieferten nun auch das Bild der „harten" Stärketypen. Die Unterschiede liegen nicht allein in der Roggensorte begründet, sondern in dem Einfluß der bei der Isolierung der Stärke mitgerissenen stärkeverflüssigenden Diastase, die später durch die Lagerung zerstört wurde. Schaltet man durch Säurezusatz ($p_H = 4{,}0$) die Diastasetätigkeit aus, so zeigen die Viskositäts-Temperaturkurven für die einzelnen Mehle einen typischen Verlauf: nach einer ersten, recht kleinen Zunahme der Viskosität passiert die Kurve einen Wendepunkt, um dann bei noch höherer Temperatur sehr schnell zuzunehmen. Die Lage auf der Temperaturskala, bei der dieses schnelle Ansteigen anfängt, ist für die einzelnen Mehle verschieden; ein Beweis dafür, daß die Stärke der Mehle wirklich eine verschiedene Resistenz gegen Verkleisterung besitzt. Die Verfolgung der Verkleisterung bei gleichmäßig zunehmender Temperatur und die Untersuchung über die Kleisterbildung bei konstanter Temperatur unter Ausschaltung der Enzymwirkung durch Säurezusatz gibt ein gutes Bild über die voraussichtliche Backfähigkeit des Roggenmehles und seine zweckentsprechende Teigführung. Der physikalische Zustand der äußeren Stärkeschicht des Brotes, die im Ofen fast augenblicklich verkleistert, ist bestimmend für die Form und Größe des Brotes. Folgende Fälle können den normalen Verlauf dieses Prozesses stören: Die Stärke ist nicht fähig, einen viskosen Kleister zu bilden, oder sie wird durch ein Übermaß an Diastase zu stark abgebaut. Die Gärgase können entweichen, das Brot fällt zusammen und erhält eine klitschige Krume. Oder die Stärke ist schwer verkleisterbar, der Kleister wird zu spät gebildet, so daß die Schicht zu wenig dehnbar wird, sie bricht und gibt rissige Brote. Letzteres ist die typische Erscheinung bei alten Roggenmehlen, bei denen die Diastasemenge, die für die richtige Zähigkeit des Kleisters erforderlich ist, zu weit zurückgegangen ist. Durch Bestimmung der Verkleisterung einer reinen Roggenmehl—Wasser-Suspension bei gleichmäßig zunehmender Temperatur ermittelt man, ob ein starker Abbau des Kleisters zu erwarten ist, oder ob das Mehl sich als „alt" betragen wird. Mehle, die hierbei auf starken Kleisterabbau hinweisen, werden auf ihre Verkleisterung bei konstanter Temperatur unter Ausschaltung der Enzymwirkung durch Säurezusatz weiterhin untersucht. Liegt ein Überschuß an Diastase vor, so ist durch reichliche Säuerung dafür zu sorgen, daß die Enzyme bei höherer Temperatur in ihrer Wirkung gehemmt werden. Mehle, deren Stärke zu schwer Kleister bildet, können durch Malzzusatz entsprechend verbessert werden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschreibt T. K. Biéchy ein neuartiges Strömungsviskosimeter zur Bestimmung des Verkleisterungsverlaufes von Roggenmehlen. Die Mehl—Wassersuspension wird in den Einlauftrichter einer Rotationsflügelpumpe eingefüllt. Die Pumpe treibt die Flüssigkeit durch ein oben umgebogenes Steigrohr und die Flüssigkeit fließt in ruhigem Strahl sofort wieder in die Pumpe zurück. In diesen offenen Flüssigkeitsstrahl wird eine Flüssigkeitswaage mit Schreibhebelarm eingeschaltet. Bei abnehmender Viskosität der Mehlsuspension wird der Flüssigkeitsstrahl verstärkt, bei zunehmender verringert, wodurch der Schreibhebelarm auf einem umlaufenden Registrierpapier den Viskositätsverlauf aufzeichnet. Die Apparatur ist mit einem elektrischen Heizbad versehen, welches Untersuchungen bei konstanter und bei gleichmäßig steigender Temperatur ermöglicht. Der Verkleisterungsverlauf eines normalen backfähigen Roggenmehles ergibt zunächt von 20—53° einen Viskositätsabfall (180 Viskositätseinheiten), der auf die Verzuckerung der kolloidgelösten Stärke zurückzuführen ist. Dieser „Viskositätsabfall der Amyloseverzuckerung" umfaßt hauptsächlich die bei der Gärung wirksame Diastase. Es folgt dann von 53—70° der „Viskositätsanstieg der Stärkeverkleisterung" (480 Einheiten) und späterhin der „Viskositätsabfall der Kleisterverflüssigung" (220 Einheiten). Letzterer kann als Maß der Hitzeresistenz der während des Backvorganges noch wirksamen Diastase angesehen werden. Weiterhin zeigte sich ab 93° noch eine geringe Viskositätszunahme, die das Ende der Kleisterverflüssigung anzeigt. Vermutlich tritt diese durch die teilweise Hitzegerinnung der Mehleiweißstoffe ein. Schließlich berechnete Biéchy noch die „Prozentuale Kleisterverflüssigung", d. h. das prozentuale Verhältnis der Stärkeverkleisterungsviskosität zur Kleisterverflüssigungsviskosität. Es zeigte sich, daß die Hitzeresistenz der Diastase bei gleichem Ausmahlungsgrad und Alter des Mehles typisch für die einzelnen Roggensorten ist.

Von Schulerud, der auf die besondere Bedeutung der Stärke für die Backfähigkeit des Roggenmehles hinwies, stammen Untersuchungen über den Einfluß des Roggenproteins auf das Backverhalten von Roggenteigen. Vom Weizenmehl wissen wir, daß etwa 50 Proz. des Teigwassers von dem Kleber gebunden werden, etwa 30 Proz. werden von der Stärke festgehalten und der Rest liegt als freies Wasser im Teig vor. Im Roggenteig sind die Verhältnisse weit verwickelter. Das Protein ist ja nicht der einzige quellfähige Bestandteil, auch die Schleimstoffe haben diese Eigenschaft, und wenn sie mengenmäßig nur einen geringen Teil des Mehles ausmachen, vermögen sie bei der Quellung die Viskosität des Substrates außerordentlich zu vergrößern. Die Stärke endlich wird als hydrophiler als die Weizenstärke angegeben, so daß sie die Möglichkeit hat, recht viel Wasser aufzusaugen. Es ist nun aber ganz unmöglich, schätzungsweise anzugeben, welcher Teil des Gesamtwassers von diesen Komponenten gebunden wird, und wieviel noch als freies Wasser bleibt (worin natürliche Salze, Zucker, Dextrine und Protein gelöst vorliegen). Was die Verhältnisse noch unübersichtlicher macht, ist der Umstand, daß das Mengenverhältnis von freiem zu gebundenem Wasser in demselben Teig von Zeit zu Zeit sehr verschieden ist. Sowohl das Protein als auch die Schleimstoffe neigen sehr zur Überquellung, das gequollene Gel geht teilweise in eine kolloide Lösung über mit der Folge, daß die Viskosität abnimmt und der flüssige Anteil des Teiges zunimmt. Es ist deshalb bei Roggenteigen eine normale Erscheinung, daß sie mit der Zeit weicher werden, ganz abgesehen davon, ob Hefe zugegen ist oder nicht. Demnach kann die Bindung des Wassers in Roggenteigen, d. h. die Teigausbeute desselben Mehles je nach der Backmethode ganz verschieden sein. Um das Quellungsverhältnis

des Roggenproteins zu erforschen, untersuchte Schulerud die Wirkung verschiedener Zusätze zum Teig auf die Form des Normalfarinogramms, u. a. Kaliumsulfat, das einen ausgesprochen quellungshemmenden Einfluß hat. Beim Weizenmehl gibt dieses Salz eine merkbare Verzögerung der Teigbildung, die maximale Konsistenz wird weit später erreicht, und man sollte auch beim Roggenmehl erwarten, daß ähnliches eintreffen würde. In der Tat ist aber hier das Entgegengesetzte zu sehen, die Zeit zur Erreichung der maximalen Konsistenz wird erheblich abgekürzt im Vergleich mit der reinen Mehl—Wasserkurve. Diese Abkürzung findet man schon bei der Verwendung von n/10-Salzlösung und eine Erhöhung der Konzentration hat weiter keinen großen Effekt. Für die weitere Ausbildung der Kurve aber hat die Salzkonzentration die größte Bedeutung. Mit der Mehl—Wasserkurve geben geringe Salzkonzentrationen einen weniger starken Abfall der Konsistenzkurve, so daß die prozentuale Erweichung nach z. B. 10 Minuten Knetzeit abnimmt. Oft findet man dabei eine Andeutung eines Knickpunktes auf der Kurve, als ob nach einer Verzögerung die Konsistenz bei fortgesetztem Kneten wieder stärker zu fallen anfängt. Mit steigender Salzkonzentration tritt nun dieser Knickpunkt nach längeren Knetzeiten auf, indem er offenbar angibt, daß die Quellung des ungelösten Proteinanteils mehr und mehr zurückgehalten wird. In manchen Fällen sieht man bei genügend hohen Salzkonzentrationen (z. B. n/1-Lösung), daß diese Quellung als ein selbständiges, zweites Maximum an der Kurve auftritt. Diese Studien ergeben also, daß das Protein in den Roggenteigen in zwei verschiedenen Phasen zu finden ist, ein überquollener Teil, der leicht in Lösung geht, und ein Rest, der nicht gelöst werden kann, sondern unter geeigneten Umständen quellen kann; das gegenseitige Verhältnis dieser beiden Bestandteile und der Quellungsgrad des letzteren hat für das Verhalten des Teiges die allergrößte Bedeutung. Die Quellungs- und Lösungsvorgänge im Teig werden von dessen Säuregrad beeinflußt, da mit zunehmendem Säuregrad der Gehalt an gelöstem Protein steigt. Auch den Anionen der Säure kommt eine spezifische Wirkung zu. Mit steigenden Mengen Milchsäure wird der Erweichungsgrad geringer, ein Anzeichen, daß die Quellung des Proteinrestes hier begünstigt wird. Die Essigsäure hat keine solche Wirkung; der Erweichungsgrad bleibt bei allen Säurezusätzen hoch und steigt manchmal über den des Mehl—Wasserteiges. Dies ist wahrscheinlich die Ursache der Backverschlechterung von Roggenteigen durch Essigsäure. Die viskosimetrische Untersuchung dieser Vorgänge ergab folgendes Bild: Eine Suspension aus Mehl und Wasser mit einem p_H um etwa 6,2 weist gewöhnlich zuerst eine steigende Viskosität auf. Nach einiger Zeit wird ein Maximum passiert, worauf sie wieder recht schnell sinkt. Ein ganz geringer Säurezusatz, z. B. bis p_H 5,8, bewirkt, daß die Zeit zur Erreichung des Maximums kürzer wird, und bei weiterer Säuerung rückt es immer näher, bis bei einem p_H um 5,0 kein Maximum mehr meßbar ist; schon bei Beginn der Messungen ist die Viskositätskurve schnell abfallend. Gleichzeitig werden die Zahlenwerte der Viskosität der verschiedenen Kurven immer kleiner. Geht man dann aber bis unter 4,5 mit der Säuerung, dann schlägt das Bild um. Die Viskosität liegt anfangs sehr niedrig, steigt aber schnell bis zu hohen Werten, die noch lange Zeit eingehalten werden.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß Messungen, die sich auf Mehl—Wassersuspensionen stützen, nur gelegentlich gute Übereinstimmung mit dem Backverhalten geben können. Die kolloidchemischen Verhältnisse liegen im Teig, der Mehl und Wasser in ganz anderem Mengenverhältnis enthält, wesentlich anders. Soweit bei der Untersuchung des reinen Klebers in Lösung Beziehungen zur Backfähigkeit gefunden wurden, beruhen diese auf der Tatsache, daß, je mehr Kleber in einer gewissen Zeit in Lösung geht, das Mehl um so geringwertiger ist. Wünschenswert ist es, daß der Kleber mit Wasser ein hochviskoses Gel bildet, während beginnende Löslichkeit vom backtechnischen Standpunkt aus einen Mangel darstellt. Aus diesen Gesichtspunkten heraus entwickelt Mohs eine Methode zur Kleberqualitätsbestimmung auf Grund des in einem gewissen Zeitraum unter bestimmten Bedingungen in Resorzinlösung in Lösung gehenden Kleberanteiles.

Zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Mehl—Wasserteiges sind eine Reihe von Apparaten konstruiert worden. Der größte Teil erfaßt eine Summe nicht genau definierter physikalischer Eigenschaften, die empirisch zum Backverhalten und Gebäckvolumen in Beziehung gesetzt wurden. Der verbreitetste Apparat ist der Brabender-Farinograph. Er besteht aus einer Teigknetmaschine, die mit einem registrierenden Dynamometer gekuppelt ist. Die aufgezeichneten Kurven ergeben charakteristische Bilder hinsichtlich des Kurvenanstieges, des Verlaufes und der Bandbreite der Kurve. Gewöhnlich werden im Farinographen Teige gleicher Konsistenz untersucht. Dies geschieht dadurch, daß zu einer bestimmten Mehlmenge aus einer Bürette soviel Wasser gegeben wird, bis der Farinograph die für die Untersuchungen standardisierte Konsistenz anzeigt. Diese Vorherbestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit ergibt das erste ziffernmäßige Qualitätsmerkmal des Mehles. Der Hauptversuch geht in der Weise vor sich, daß das Mehl mit der bestimmten Wassermenge schnell im Teigkneter versetzt wird und der Apparat ca. 20 Minuten den Teig bearbeitet. Die Zeitdauer von Beginn des Versuches bis zum höchsten Punkt der Kurve wird Teigentwicklungszeit genannt. Sie ist für Weizen (insbesondere ausländischen) mit hartem Kleber länger als für die deutschen Weichweizen. Weiterhin wird nach einer gewissen Zeit der Abfall der Kurve gemessen, der ein Maß für die Teigerweichung gibt. Die Erfahrung hat gelehrt, daß der Widerstand gegen mechanische Bearbeitung, wie sie vom Farinographen aufgezeichnet wird, weitgehend mit der Gärstabilität parallel läuft. Der Farinograph ist gleichzeitig mit einer Öldämpfungsanlage versehen, wodurch die Kurve nicht einfach strichförmig aufgezeichnet wird, sondern eine gewisse Bandbreite erhält. Ihre Bedeutung, die früher mit der Elastizität gleichgesetzt wurde, ist noch umstritten. Bungenberg de Jong hat über den Verlauf des Farinogramms eine kolloidchemische Theorie entwickelt. Danach ist das Farinogramm ein Zeitenergiediagramm; jeder Punkt des Diagramms entspricht der Summe der Energieprozesse, die zu irgendeinem gegebenen Moment während des Knetens tätig sind. Für die Form des Diagramms wird folgende Erklärung gegeben: Wenn Weizenmehl mit Wasser gemischt wird, so werden sich zunächst zwischen den Mehlteilchen relativ dicke Wasserfilme befinden. Bei fortschreitender Quellung der Mehlteilchen wird die Menge des freien Wassers zwischen den Teilchen fortlaufend abnehmen, da das Wasser fester durch die Kolloide gebunden wird. Dadurch wird der Wasserfilm dünner, und es

muß mehr Arbeit geleistet werden, um die Teilchen aneinander entlangzuziehen. Das ins Mehl eingedrungene Wasser führt nun eine Quellung der Eiweißstoffe herbei, wodurch der gegenseitige Zusammenhang der primär vorhandenen Mizellen kleiner wird, d. h. die benötigte Knetenergie wird geringer. Hierbei verliert der Teig allmählich seine elastischen Eigenschaften und wird vorwiegend plastisch.

M. L. Markley und C. H. Bailey stellten fest, daß die im Farinographen bestimmten Zusammenhänge zwischen Wasser-Absorption und Viskosität oder Beweglichkeit im Teig ähnlich verlaufen wie viskosimetrische Messungen verdünnter Mehl—Wassersuspensionen. Die Absorption und die Zeit, die zur vollständigen Mischung eines Teiges nötig sind, stehen in einem kurvenlinearen Verhältnis unabhängig von dem Proteingehalt des untersuchten Mehles. Die Bandbreite der Kurve ist nicht eine Funktion der Elastizität, sondern der Beweglichkeit der Teigteilchen.

Während also der Farinograph die Wasseraufnahme und die Reaktion des Teiges bei mechanischer Beanspruchung angibt, sagt er noch nichts über Dehnbarkeit bzw. Dehnwiderstand des Teiges aus. Zur Messung dieser letzteren Größen dient der Extensograph, in dem ein Teigstück genauer Formung maschinell gedehnt wird, worüber der Apparat ein Diagramm aufzeichnet. Bei der Dehnung des Teiges sind zwei Möglichkeiten vorhanden: 1. eine elastische Dehnung der Kleberstränge, und da das Ganze durch Stärke, schleimartige Substanzen und Wasser dispergiert ist, 2. eine Viskositätsverschiebung der einzelnen Teigschichten gegeneinander. Dehnt man ein Stück Teig, so ist die Dehnung im Anfang eine elastische, d. h. die zur Dehnung erforderliche Kraft wächst proportional mit der Dehnung. Erst nachdem die elastische Dehnungskraft eine bestimmte Größe erreicht hat, setzt die viskose Dehnung, das Verschieben der einzelnen Teilchen gegeneinander, ein. Die Kraft vergrößert sich also nicht mehr, sondern bleibt nahezu konstant. Beide Erscheinungen kennzeichnen sich im Diagramm nicht etwa getrennt, sondern sie überlagern sich, schon aus dem Grunde, weil die zur viskosen Dehnung erforderliche Kraft von der Dehnungsgeschwindigkeit abhängig ist. Die mit dem Extensograph ermittelten Werte sind in außerordentlichem Maß vom Alter und Bearbeitung des Teiges abhängig. Untersucht man einen frisch hergestellten Teig, so findet man normalerweise einen hohen Dehnwiderstand und geringe Dehnbarkeit. Nach 10 Minuten jedoch ist der Dehnwiderstand stark abgesunken und die Dehnbarkeit hat zugenommen. Je länger man den Teig lagern läßt, um so weiter gehen die Veränderungen in dieser Richtung. Wird aber der gelagerte Teig wiederum mechanisch bearbeitet, so erhält man ein Diagramm, das dem ersten an frischem Teig ermittelten stark ähnelt. Anders verhalten sich Mehle, die mit Bromat behandelt sind. Die Alterungsgeschwindigkeit wird immer geringer. In extremen Fällen, d. h. bei Überbehandlung mit Bromat, bleiben Dehnwiderstand und Dehnbarkeit unverändert.

Wenn auch Farinograph und Extensograph durch die empirische Ermittlung der Beziehung der Kurvengestalt zum Backverhalten nützliche Dienste leisten, so kann man bisher noch nicht ziffernmäßig genau definierte physikalische Eigenschaften mit ihnen messen. Untersuchungen in dieser Richtung sind erfolgreich von P. Halton und G. W. Scott Blair unternommen worden. Ein Teigstück wird auf Quecksilber schwimmend unter dem Einfluß einer konstanten Belastung gedehnt und nach 5 Minuten wieder entlastet, wonach der Teig seinen elastischen Eigenschaften entsprechend zurückgehen kann. Die Viskosität berechnet sich aus dem Quotienten der echten, d. h. nicht zurückgegangenen Dehnung pro Zeiteinheit, dividiert durch die Kraft. Dieser Wert ist frei von elastischer Nachwirkung. Der Schermodul errechnet sich aus dem Quotienten aus Änderung der zur Dehnung benötigten Kraft, dividiert durch die Elastizität (d. h. der sich wieder verkürzenden Länge) und ist ein mittlerer Wert für die Änderung der Dehnungskraft von 0—500 dyn. Für Mehle guter Backfähigkeit gelten folgende Forderungen: Die Viskosität muß hoch genug sein, um Fließen der Teige zu verhindern; der Modul muß klein sein, um große Ausdehnung des Teiges unter dem relativ geringen Druck der Gärgase zu ermöglichen. Der wichtigste Einzelfaktor des Mehles ist die Relaxationszeit des Teiges. Unter dem Einfluß des Wassergehaltes ändern sich Viskosität und Modul. Das Mehl ist das beste, dessen Teig diesen Änderungen am wenigstens unterliegt. Aus den Viskositäts- und Moduländerungen beim Altern des Teiges läßt sich die Gärtoleranz, aus der Dehnungskraft das Gashaltungsvermögen errechnen.

Zusammenfassend entwickelte C. O. Swanson folgende Vorstellung über die kolloide Teigstruktur. In einem frisch gemischten Teig umgibt eine wässerige Lösung von Zucker und Salz die Stärkekörner und die Kleberstränge. Die Kleberstränge befinden sich in einer kontinuierlichen Phase und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. Diese Stränge haben die Eigenschaften unvollständiger Elastizität und Plastizität und sind weiterer Verdünnung zugänglich. Die Stärkekörner sind in einer diskontinuierlichen Phase, umgeben von Wasserfilmen und den Klebermaschen. Ebenso befinden sich in einer diskontinuierlichen Phase die Hefezellen und die von ihnen produzierten Gärgase. Die Qualität des Klebers hängt also von seinen angeborenen Eigenschaften und der Umgebung ab. Das Verhalten des Mehles beim Bearbeiten des Teiges ist gebunden an die angeborenen Eigenschaften des Klebers und damit an die Weizensorten. Dagegen sind die Unterschiede bei verschieden weit gezogenen Mehlen aus ein und demselben Korn gekennzeichnet durch den Einfluß der Umgebung auf den Kleber.

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse, die durch Untersuchungen am Kleber und Teig in Spezialapparaturen gewonnen wurden, finden in der Praxis des Bäckers ihre Bestätigung. Wird bei Anwendung von Teigknetmaschinen die Teigmischung über den optimalen Teigentwicklungspunkt ausgedehnt, so erhält man Gebäcke mit kleinerem Volumen und schlechterer Porung. Schnell laufende Knetmaschinen ergeben bei kürzerer Knetzeit höheres maximales Gebäckvolumen als niedrigtourige. Die Verschlechterung der physikalischen Teigeigenschaften, die durch übermäßig ausgedehntes Kneten entsteht, läßt aber in keiner Weise Rückschlüsse auf das Teigverhalten während der Gärung zu. — Im Einklang hiermit steht die Beobachtung von Annen, daß lange Gärführung bei schwachklebrigen Weizenmehlen die Teigbeschaffenheit, Gebäckausbildung und Volumenausbeute bedeutend verbessert. Öfteres Durchstoßen läßt den während der Teigruhe weicher werdenden Teig wieder an Dehnbarkeit und Elastizität gewinnen, d. h. er wird wolliger und geschmeidiger. Die Nachquellung gibt dann den fein verteilten Kleberhäutchen ihre vollkommene Beschaffenheit wieder, und eine größere Gärstabilität ist die Folge.

Die Veränderungen der Stärke beim Backen wurden von J. R. Katz untersucht. Hierzu wurde die Krume von Broten, die 12, 20, 31 und 55 Minuten lang gebacken waren, analysiert. Es ergab sich, daß beim Übergang des Teiges in Brotkrume drei Veränderungen zu bemerken sind: 1. Das Dekantatvolumen der in Wasser suspendierten Krume nimmt zu, und die Veränderung beruht offenbar auf einer Zunahme der Quellungsfähigkeit der Stärke. 2. Die Menge löslicher Stärke nimmt zu. 3. Der Kleber koaguliert. Die beiden erstgenannten Veränderungen sind Grenzprozesse und nähern sich bei fortdauernder Erhitzung einem Grenzwerte.

Beim Lagern des fertigen Brotes beobachtet man die Erscheinung des Altbackenwerdens. Das Altbackenwerden kennzeichnet sich äußerlich durch ein Austrocknen der Krume und Feuchterwerden der Kruste. J. R. Katz stellte fest, daß beim Altbackenwerden in der Stärke des Brotes eine Veränderung stattfindet, durch welche ihr Wasserbindungsvermögen abnimmt, durch die sie härter wird und die weiter bewirkt, daß ihr weniger lösliche Stärke durch Wasser entzogen werden kann. Der Kleber ändert seine physikalisch-chemischen Eigenschaften nur in geringem Maße. Weder sein Wasserbindungsvermögen, noch der Grad seiner Härte und der Gehalt an den wasserlöslichen Substanzen erleiden eine Veränderung. Wir sehen demnach, daß die Stärke beim Altbackenwerden genau die entgegengesetzte Veränderung erfährt wie beim Backen. Quantitative Verfolgungen des Prozesses des Altbackenwerdens können durch Bestimmung der in Lösung übergehenden Stoffe mit Hilfe eines Refraktometers geschehen. A. S. Kuhlmann und O. N. Golossowa untersuchten nach dieser Methode die Lösungsfähigkeit von verschiedenen Mehlen, Teig und Brot und fanden, daß die Menge der in Lösung übergehenden Stoffe bei der Herstellung von Teig zunimmt. Das ist besonders auffallend bei der Herstellung von Sauerteig. Beim Einteigen fällt der Prozentgehalt der in Lösung übergehenden Stoffe. Im weiteren Verlauf der Teigbehandlung werden bei Weizenmehl merkliche Veränderungen nicht beobachtet. Bei Roggenmehl dagegen wurde im Augenblick des Einschiebens in den Ofen eine gewisse Erhöhung der Fähigkeit, in Lösung überzugehen, bemerkt. Beim Ausbacken des Brotes wächst die Menge der löslichen Stoffe, was die Folge tiefgehender physikochemischer Prozesse ist, die beim Ausbacken des Brotes vor sich gehen: Anhäufung wasserlöslicher Stoffe sowie Veränderung der Struktur und des Hydrophilitätsgrades der Kolloide.

Die Anwendung des Abbrühens beim Ausbacken des Brotes trägt zur Vergrößerung der in Lösung übergehenden Stoffmengen bei. Diese erhöhte Fähigkeit des Teiges und Brotes, in Lösung überzugehen, äußert sich in allen Punkten des technologischen Prozesses der Brotherstellung. In bezug auf Roggenmehl muß man bemerken, daß seine Fähigkeit, in Lösung überzugehen, im allgemeinen größer ist als die des auf gleiche Weise hergestellten Weizenmehles, was die Folge der größeren Hydrophilität des Roggenmehles ist.

Der heutige Stand der kolloid-chemischen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Brotbereitung gibt also für viele beobachtete Erscheinungen eine brauchbare Erklärung. Die angewandten Methoden genügen jedoch nicht immer, um genaue Voraussagen und differenzierte Angaben bei geringfügigen Unterschieden im Backverhalten zu ermöglichen. Diese Schwierigkeiten liegen darin begründet, daß chemische und physikalisch-chemische Veränderungen im Teig sich überschneiden. Insbesondere der Verlauf der Gärung ist ein Unsicherheitsfaktor. Hefe und Sauerteig-Gärungsorganismen sind Lebewesen, die, abhängig von ihren wechselnden Eigenschaften und der wechselnden Umgebung, keineswegs einheitliche stoffliche Umsetzungen verursachen.

Schrifttum.

Mirski und Pauling, Proc. North. Acad. Sci. **22**, 439.
Berliner und Koopmann, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **6**, 57 (1929).
Rich, Cereal Chem. **13**, 522 (1936).
Rich, Cereal Chem. **15**, 596 (1938).
P. Kosmin und A. J. Popzowa, Mühlenlabor. **4**, 153 (1934).
Feyte, Ann. agronom. (N. S.) **5**, 72 (1935).
Calla und Rose, Canad. J. Res. **12**, 346 (1935).
Resnitschenko und K. A. Alakrinskaja, Mühlenlabor. **5**, 7 (1935).
G. Rose und W. H. Cook, Canad. J. Res. **12**, 63 (1934).
P. Kosmin, Mühlenlabarot. **4**, 17 (1934).
Resnitschenko und Popzowa, Mühlenlabor. **4**, 57 (1934).
A. Kling, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **21**, 106 (1934).
M. C. Markley, Cereal Chem. **14**, 434 (1937).
A. G. Kuhlmann, Z. ges. Getreide-u. Mühlenwes. **23**, 128 (1936).
M. C. Markley, Cereal Chem. **15**, 445 (1938).
Schulerud, Mühlenlabor. **6**, 177 (1936).
T. H. Biéchy, Mühlenlabor. **8**, 169 (1938).
A. Schulerud, Mühlenlabor. **8**, 197 (1938).
Bungenberg de Jong, Mühlenlabor. **6**, 23, 28 (1936).
M. L. Markley und C. H. Bailey, Cereal Chem. **15**, 317 (1938).
Mohs, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **24**, 267 (1937).
G. Mueller, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **23**, 104 (1936).
P. Halton und G. W. Scott Blair, Cereal Chem. **14**, 201 (1937).
C. O. Swanson, Cereal Chem. **15**, Suppl. (1938).
C. J. Bohn und C. H. Bailey, Cereal Chem. **13**, 560 (1936).
Annen, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **23**, 248 (1936).
J. R. Katz, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **21**, 23 (1934).
J. R. Katz, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **20**, 183 (1933).
A. S. Kuhlmann und O. N. Golossowa, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **21**, 234 (1934).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

De Boer, H. J., und J. F. H. Custers, **Adsorption durch van der Waals'sche Kräfte und Oberflächenstruktur.** (Physica **4**, 1017, 1937.)

Die Adsorption von Gasen und Dämpfen durch van der Waals'sche Kräfte scheint eine poröse Oberflächenstruktur vorauszusetzen. Eine solche ist bei vakuumsublimierten Alkali- und Erdalkalischichten vorhanden. Sie färben sich durch J und Cs. Das tun auch Pulver von SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 und AgCl, nicht aber deren vakuumsublimierte Schichten, da sie kompakt gebaut sind. R. E. Lg.

De Boer, J. H., und H. H. Kraack, **Aktivierte Adsorption von Sauerstoff an Molybdänschichten.** (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 1103, 1937.)

Die durch Sauerstoff bedingte Rekristallisation und Oberflächenoxydation dünner Metallschichten bringt eine Verminderung der Leitfähigkeit. Diese bleibt bei — 185° C beim Molybdän aus, weil kaum eine chemische Bindung des O_2 erfolgt. Daß aber eine Adsorption des O_2 durch van der Waals'sche Kräfte stattfindet, zeigt sich daran, daß beim Aufwärmen im Vakuum eine chemische Bindung und damit Rückgang der Leitfähigkeit erfolgt. R. E. Lg.

Ôyama, Y., und K. Iwase, **Studien über die Absorption von Gas in Form von Blasen.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Komagome, Hongo **35**, 131, 1939.)

Gasblasen aus Luft gemischt mit CO_2 von 0,3 bis 1,6 ccm Größe wurden in einer Kolonne in verdünnter NaOH aufsteigen gelassen. Die Laugenkonzentration betrug 0,01, 0,1 bzw. 0,25 n. Blasen von einem Durchmesser $< 1{,}5$ mm sind kugelig, solche von über 14 mm sind pilzförmig, und diese beiden steigen annähernd senkrecht hoch. Blasen mit Durchmessern zwischen 1,5 und 14 mm sind Ellipsoide und bewegen sich in Spiralen unter periodischer Schaukelbewegung nach oben. Die maximale Absorptionsgeschwindigkeit weist für eine bestimmte Blasengröße ein Optimum auf. Das Optimum liegt bei einer um so kleineren Blasengröße, je verdünnter die Lauge ist; bei 0,25 n NaOH z. B. liegt es bei etwa 1 ccm, während langsamere Absorption bei 0,4 und 1,5 ccm beobachtet wird. — Die Absorptionsgeschwindigkeit ist bei Absorption in Blasenform 10- bis 20mal größer als bei der Berührung großer Flächen miteinander. Der Einfluß der Viskosität der Flüssigkeit ist im ersteren Fall auch viel stärker als im letzteren. Pr.

Plessing, E., **Zur Struktur polierter Metallflächen.** (Physik. Z. **39**, 618, 1938.)

Elektronenbeugung zeigt auch dann eine starke Verformung des Materials an, wenn beim starken Polieren jede Oxydbildung verhindert worden war. R. E. Lg.

Gerassimoff, A.-Berlin-Charlottenburg, **Über die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche von geschmolzenem Silber.** (Z. Elektrochem. **44**, 709, 1938.)

Verf. zeigt, daß Sauerstoff an der Oberfläche von flüssigem Silber in atomarer Form adsorbiert wird, und der im Silber gelöste Sauerstoff kapillaraktiv ist.

Es wird ferner die Adsorptionswärme für $^1/_2$ Mol Sauerstoff zu 5,2 kcal berechnet, diese stimmt annähernd mit der Bildungswärme des Silberoxyds überein. W. G. Benkendorff.

Semerano, G.-Padua, **Labile organische Moleküle und Grenzflächenvorgänge.** (Z. Elektrochem. **44**, 598, 1938.)

Nach A. Miolati sind viele mehrbasische organische Säuren und andere Verbindungen als Polymere einiger labiler Moleküle zu betrachten, die sich durch Polymerisation stabilisieren. Als Beispiel wird die unbeständige Säure CH—COOH angeführt, die durch Dimerisation Fumar- und Maleinsäure bildet, während die Trimere die Akonitsäure wäre; Bernsteinsäure wäre das Dimere der Säure $CH_2 \cdot COOH$. Um dies zu bestätigen, müßten umgekehrt durch Depolymerisation die genannten labilen Verbindungen erhalten werden.

An der Zwischenphase Quecksilber—Wasser konnten die genannten ungesättigten Verbindungen tatsächlich zu 50 Proz. zu der labilen Säure $CH \cdot COOH$ depolymerisiert werden.

An der Grenzfläche Kohle—Wasser wurden verschiedene in Lösungen nicht beobachtete Reaktionen gefunden, z. B. die Umwandlung von Akonitsäure in Fumarsäure, von Malonsäure in Oxal- und Bernsteinsäure, von Kroton- in Fumarsäure usw.

Ähnliche Umsetzungen wurden für die Malonsäure in Stärke und Glykogen enthaltenden Lösungen gefunden. W. G. Benkendorff.

Stenstrom, W., und I. Vigness, **Einige Wirkungen von Strahlung auf Öl.** (Amer. J. Roentgenol. **40**, 427, 1938.)

Öltropfen breiten sich auf einer alkalischen Wasseroberfläche weiter aus, wenn das Öl mit Röntgen- oder β-Strahlen oder kurzwelligem Ultraviolett bestrahlt worden war. R. E. Lg.

Flood, H., und L. Tronstad, **Tröpfchenbildung in übersättigtem D_2O-Dampf. Oberflächenspannung von D_2O.** (Z. physik. Chem. Abt. A **175**, 347, 1936.)

Im D_2O-Dampf erfolgt die Tröpfchenbildung schon bei viel geringerer adiabatischer Expansion als in H_2O-Dampf. Der Unterschied der beiden kritischen Übersättigungen ist aber gering, da die Übersättigung des D_2O-Dampfes (wegen der größeren Verdampfungswärme) mit steigender Unterkühlung rascher zunimmt als die des Wasserdampfes.

Die Oberflächenspannung des D_2O zwischen 12° und 50° C, gemessen nach dem Verfahren des maximalen Blasendruckes, unterscheidet sich kaum von der des H_2O.

Die Volmer'sche Keimbildungstheorie wird durch diese Feststellungen gestützt. Die gefundenen Unterschiede der kritischen Übersättigung sind auf die Temperaturabhängigkeit der metastabilen Grenze zurückzuführen. R. E. Lg.

Hazlehurst, T. H., und H. A. Neville, **Flüssigkeitstropfen auf Flüssigkeitsoberflächen.** (J. physic. Chem. **41**, 1205, 1937.)

Die Erscheinung, welche wiederholt in der Kolloid-Z. behandelt worden ist (**65**, 20; **66**, 22; **68**, 372;

69, 16), wurde schon 1879 von Lord Rayleigh beobachtet.

Am besten bildet sie sich aus bei langkettigen Molekülen mit polaren Gruppen in der Nähe des Zentrums. Eine Ordnung der Moleküle im Sinne von Langmuir wird zur Deutung angenommen. R. E. Lg.

Alexejewski, W. Ja., und A. S. Sosskind, **Untersuchung der sorbierenden und katalytischen Eigenschaften gegenüber gas- und dampfförmigen Stoffen II. Einwirkung von Elektrolytzusätzen auf die katalytische Aktivität von Mangandioxyd.** (J. allg. Chem. [russ.: Shurnal obtschei Chimii] **7**, 1683.)

Einem reinen Präparat von MnO_2 wurden wechselnde Elektrolytmengen (Hydroxyde, Sulfate, Nitrate der Erdalkalien usw.) zugesetzt. Der auf geeignete Weise zubereitete Katalysator wurde auf seine Adsorptionseigenschaften gegenüber CO in Gegenwart von Wasserdampf geprüft. In allen untersuchten Fällen trat eine Vergiftung des Katalysators ein, die bei 0,05 Äquivalenten des Elektrolyten auf 1 Mol MnO_2 vollständig war. Die Stärke der Vergiftung nahm in den Reihen $Si^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$; $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, NO_3', Cl', SO_4'', CO_3'' zu. In diesen Reihen steigt auch die Hydratation der Ionen. Die Darstellung des MnO_2-Katalysators muß daher nach solchen Methoden erfolgen, bei denen nicht oder nur wenig hydratisierbare Ionen adsorbiert werden. H.

De Boer, J. H., und G. Heller, **Die Anisotropie der van der Waals'schen Kräfte.** (Physica **4**, 1045, 1937.)

Es sind hierbei zu unterscheiden: a) die Additivität dieser Kräfte, welche die Moleküle so zu richten sucht, daß jedes Atom möglichst viele Nachbarn erhält, und b) die Anisotropie der Polarisierbarkeit, die eine Lage begünstigt, bei der die Achsen stärkster Polarisierbarkeit in der Verbindungslinie der Moleküle liegen. — Gewöhnlich wirken a) und b) entgegengesetzt. Meist überwiegt a). Dadurch legen sich lange Moleküle parallel nebeneinander. Ringförmige Moleküle legen die Ringflächen aufeinander. b kann aber bei zweiatomigen Molekülen überwiegen. Dann lagern sich zwei Moleküle so aneinander, daß ihre Achsen sich gegenseitig verlängern.

a) und b) äußern sich auch bei der Anziehung eines Moleküls durch eine feste Wand. Die Anisotropie muß in hinreichend großem Abstande von der Wand überwiegen. Allerdings ist es unwahrscheinlich, daß in so großen Abständen die Orientierungskräfte noch von Bedeutung sind. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Jones, R. V., **Die Herstellung metallischer Filme.** (J. sci. Instruments **13**, 282, 1936.)

Durch Ausrollen eines Pt-Drahtes von 10 μ Dicke gelang es, Folien von 0,09 μ Dicke zu erhalten. R. E. Lg.

Löbering, J., **Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Spinnprozeß.** (Papierfabrikant **37**, Techn.-wiss. T. 9, 1939.)

Die Kittsubstanz, welche K. Hess bei der natürlichen Zellulose als Vermittler zwischen den Hauptvalenzketten annimmt, fehlt bei den künstlich hergestellten Fasern. Hier ist die Festigkeit abhängig von der räumlichen Anordnung der chemischen Grundsteine, der Glukoseeinheiten. Zunehmende Orientierung der Hauptvalenzketten steigert besonders die Reißfestigkeit. Es ist möglich, daß die bisherigen Spinnanordnungen zu viel Desorientierung durch turbulente Strömung bringen. R. E. Lg.

Dippel, C. J., und J. H. de Boer, **Der lamellare Bau von CaF_2-Schichten und die Cs- und J-Adsorption.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1087, 1938.)

Die durch Sublimation im Hochvakuum gewonnenen CaF_2-Schichten haben trotz ihrer Dünnigkeit einen lamellaren Bau und dadurch eine sehr große Oberfläche. Die primäre Lamellendicke beträgt 6 bis 7 Moleküle CaF_2. Durch eine Art Sinterung rücken die Lamellen um so mehr zusammen, je langsamer und je mehr Salz sublimiert wird. Bei der Cs-Adsorption lagert sich maximal eine Schicht von 3 Cs-Atomen an. R. E. Lg.

Menzer, G., **Über submikroskopische Verzwillingung.** (Naturwiss. **26**, 385, 1938.)

Dünne Ag- und Ni-Schichten, die durch Aufdampfung auf NaCl-Kristallen entstanden waren, erwiesen sich bei der Untersuchung mittels Elektronenbeugung als submikroskopisch verzwillingt. R. E. Lg.

Neurath, H., **Reaktionen zwischen Proteinen und Fettsäuren an der Oberfläche von wässerigen Lösungen.** (J. physic. chem. **42**, 39, 1938.)

Die bei Gegenwart von nur wenig Ovalbumin auftretende Kondensationswirkung wird zurückgeführt auf eine geringe Anziehung der hydrophoben Gruppen des Proteins und der Fettsäure. Bei Gegenwart von viel Ovalbumin kommt es zu einem Anwachsen der Anziehung zwischen den positiv ionisierten Gruppen des Proteins und den Karboxylgruppen der Fettsäure. R. E. Lg.

Kindinger, M., und K. Koller, **Die Gaseinsaugung dünner Metallschichten, ein Versuch zur Erklärung der Anomalie der optischen Konstanten.** (Z. Physik **110**, 237, 1938.)

Bei Goldschichten von 5—30 mμ Dicke kann durch Gaseinsaugung die Dicke um 100 Proz. zunehmen. R. E. Lg.

Ono, S., **Die photographische Wirksamkeit eines Films aus zerstäubtem Platin.** (Rev. physic. Chemistry Japan **11**, 76, 1937.)

Die verschleiernde Wirkung einiger Metalle auf photographische Schichten hatte W. J. Russel 1897 auf die Bildung von H_2O_2 zurückgeführt. Asyama und Fukurri rechneten 1933 damit, daß Gas an der polierten Metalloberfläche adsorbiert, dabei aktiviert und wieder freigelassen würde. Danach könnte man erwarten, daß eine Beziehung bestünde zwischen der katalytischen Fähigkeit des Metalls und dem Russel-Effekt. Deshalb wurden die Eigenschaften einer polierten Platinfläche und eines Filmes verglichen, der durch kathodische Zerstäubung von Platin in Sauerstoff erzeugt worden war. Die Ursache, weshalb erstere den Russel-Effekt gab, letzterer nicht, ist noch nicht geklärt. Daß es sich bei der polierten Fläche um eine chemische und nicht um eine Strahlungswirkung handele, wurde durch die Schirmwirkung einer zwischengelegten Quarzplatte bewiesen. Das Auftreten von H_2O_2 oder eines ähnlichen Gases wird durch die KJ-Stärke-Reaktion belegt. [Hat das Polieren aktive Stellen geschaffen? — Die Gaswirkung zeigt eine

ebenso scharfe Begrenzung, wie sie Laubenheimer bei Gaswirkungen auf Bakterienkulturen usw. beobachtet hat. Ref.] R. E. Lg.

Niesen, H., **Beitrag zur Kenntnis der Durchlässigkeit von Anstrichfilmen.** (Farben-Ztg. **43**, 851, 1938.)

Die Anstriche wurden auf einer Glaselektrode aufgebracht und der Anstieg der Durchlässigkeit am Ausschlag dieser Elektrode gemessen. Befindet sich der Film dauernd unter Wasser, so ist die Veränderung geringer als bei zeitweiser Befeuchtung und Trocknung, wie letzteres den natürlichen Verhältnissen besser entspricht.

Leichter reißende Filme werden rascher durchlässig. Aber eine Proportionalität zwischen beiden besteht nicht. R. E. Lg.

Mollet, P., **Evaporographie blickt weiter ins Infrarot.** (Photography **6**, 24, 40, 1938.)

Gute Erfahrungen mit dem Verfahren von Czerny, wobei eine dünne Paraffinschicht örtlich durch die Infrarotbestrahlung zur Verdampfung gebracht wird. R. E. Lg.

Finch, G. J., und A. L. Williams, **Die Struktur des galvanisch abgeschiedenen Nickels.** (Trans. Faraday Soc. **32**, 564, 1937.)

Aus Elektronenbeugungsaufnahmen ergibt sich, daß die Ni-Kristallite oberhalb 3 μ Schichtdicke nicht mehr durch die Kristallite der Cu-Unterlage orientiert werden. Schon bei geringerer Dicke kann dieses dann auftreten, wenn die Abscheidung einmal unterbrochen worden war. Auch schlechtes Haften kann dann die Folge sein. R. E. Lg.

Tanaka, K., **Untersuchung dünner Kautschukschichten durch Elektronenbeugung.** (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A **21**, 169, 1938.)

Aus Lösungen entstandene dünne Schichten von Kautschuk und von Paraffinwachs geben die gleichen Interferenzbilder. Da eine Verunreinigung der Oberfläche durch Fette ausgeschaltet werden konnte, wird eine paraffinähnliche Struktur des Kautschuks angenommen. R. E. Lg.

Fukuroi, T.-Tokio, **Schrägreflexion des Lichtes an auf kalten Glas- und Zinnfolienoberflächen niedergeschlagenen Hg-Filmen.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **32**, 157, 1937.)

Verf. untersucht das optische Verhalten dünner Hg-Filme auf Glas- oder Zinnfolienunterlage. Das Hg wird auf dem mit flüssigem N gekühlten Träger mittels einer geeigneten Verdampfungsapparatur niedergeschlagen. Die so gebildete Schicht (Dicken einige bis 150 mμ) wird sodann mit schräger Inzidenz angestrahlt und der Reflexionskoeffizient für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Verf. macht die Annahme, daß die konstatierten optischen Effekte nicht nach dem Prinzip der Newton'schen Ringe zu erklären sind, sondern darauf beruhen, daß das Hg nicht in homogener Schicht, sondern in Form diskreter quasikugeliger Depots vom ungefähren Durchmesser der Schichtdicke vorliegt. Nach dem Vorgang von Mie berechnet Verf. theoretisch auf Grund dieser Vorstellung das optische Verhalten; es erweist sich als in guter Übereinstimmung mit den Experimenten. H. Schfr.

Fukuroi, T.-Tokio, **Lichtabsorption von Metallfilmen bei tiefen Temperaturen.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **32**, 172, 1937.)

In Fortführung seiner früheren Untersuchungen (s. vorangeh. Ref.) dehnt Verf. die Fragestellung aus auf die Messung der Lichtabsorption und -reflexion an Schichten von Hg, Cd und Zn auf Quarzunterlage. Auch hier erweist sich die Übereinstimmung zwischen theoretischer Berechnung auf Grund der genannten Annahme und dem Experiment als gut. H. Schfr.

Fukuroi, T.-Tokio, **Über die Leitfähigkeitssteigerung durch Belichtung bei dünnen Metallfilmen.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **32**, 187, 1937.)

Verf. untersucht die in ihrem optischen Verhalten in früheren Arbeiten (s. vorangeh. Ref.) studierten Schichten auf die Abhängigkeit ihrer elektrischen Leitfähigkeit von der Belichtung. Die Leitfähigkeit solcher dünner Schichten steigt bei Bestrahlung mit UV, und zwar steigt der Effekt mit kürzer werdender Wellenlänge, während er bei einer Wellenlänge abbricht, die mit der Grenzwellenlänge des äußeren Photoeffektes identisch ist. Der Effekt ist bei einer bestimmten Schichtdicke am stärksten; sie liegt je nach dem untersuchten Metall zwischen 20 und 45 mμ. Beim Vergleich seiner Ergebnisse mit denen anderer Autoren, den Verf. im letzten Abschnitt eingehend behandelt, weist er darauf hin, daß die Deutung des Befundes am zwanglosesten aus der Vorstellung folge, daß die Filme nicht homogen sind, sondern aus einzelnen Depots bestehen, aus denen durch Photoeffekt bei Bestrahlung mit UV Elektronen freigemacht werden, die dann längs der Trägeroberfläche unter dem Einfluß der äußeren angelegten Feldstärke wandern und die Vergrößerung der Leitfähigkeit bewirken. H. Schfr.

Fisher, R. A., und J. R. Platt-Evanston (Ill.), **Der Niederschlag von Schichten gleichförmiger Dicke für Interferometerspiegel.** (Rev. Sci. Instr. **8**, 505, 1937.)

Für den Bau von Interferometern ist die Herstellung von Spiegelbelägen gleichförmiger Dicke sehr wichtig. Stellt man solche Schichten durch Kathodenzerstäubung her, so sind besondere Maßnahmen erforderlich, um eine gleichmäßige Dicke zu erhalten. Bei Anwendung einer punktförmigen Zerstäubungsquelle gelingt dies nur bei Bewegung des zu beschlagenden Trägers. Verf. untersucht für dies Problem näher die geometrischen Bedingungen, nach denen diese Relativbewegung durchgeführt werden muß. Anschließend wird eine entsprechend aufgebaute Apparatur beschrieben, mit der Niederschläge sehr hohen Gleichförmigkeitsgrades der Schichtdicke herstellbar sind. Optische Prüfung einer damit gewonnenen Schicht ergibt eine größte Schwankung in der Schichtdicke von $^1/_{20}$ Lichtwellenlänge (!). H. Schfr.

Joly, M., **Die Ausbreitung monomolekularer Oberflächenschichten.** (J. Physique Radium **8**, 471, 1937.)

Die Messung der inneren Reibung von Flüssigkeiten mit der Kapillarströmungsmethode vermag die Strukturveränderungen, welche die Flüssigkeiten bei Ausbreitung zu einer dünnen monomolekularen Schicht erfahren, in ihrem Einfluß auf die Viskosität nicht mit zu berücksichtigen. Um die Viskosität solcher monomolekularer Schichten zu messen, bedarf es einer besonderen Methodik. Teilt man die Wasseroberfläche in einem Gefäß durch eine Barriere paraffinierten Glimmers in zwei Areale und läßt auf einem dieser beiden einen Tropfen der Meßflüssigkeit sich zu einem dünnen Film ausdehnen, so kann man, wenn man ferner die beiden Areale durch einen Kanal be-

stimmter Länge und Breite (der z. B. auch aus Glimmerblättchen gebildet ist) verbindet, durch diesen Kanal einen Strömungsausgleich der dünnen Schicht in das leere Areal erreichen. Man kann dabei die Strömung der Flüssigkeit im Verbindungskanal gewissermaßen als zweidimensionale Kapillarströmungsmethode auffassen. Die Druckdifferenz am Anfang und Ende des Kapillarkanals wird dabei durch die Unterschiede der Schichtdicken dargestellt.

Verf. benutzt diese schon von anderen Autoren angewandte Methodik zum Studium des Verhältnisses monomolekularer Schichten von Triglyzeriden. Durch Verwendung verschiedener Kanalbreiten läßt sich der Einfluß der Adhäsion an die Trägerflüssigkeit von der Kohäsion der Meßflüssigkeit trennen. Die Methode bringt besonders deutlich Verfestigungsvorgänge, die mit der Ausbildung monomolekularer Schichten bei bestimmten Stoffen eintreten können, zum Ausdruck. So findet Verf. bei Trimyristin eine solche Verfestigung, das überhaupt kein Fließen im Verbindungskanal mehr auftritt. H. Schfr.

III. Kolloidforschung.

Chudnowskij, A., **Die Beziehung zwischen der Feuchtigkeit und dem Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit disperser Körper.** (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **8**, 1067, 1938.)

Verf. untersucht die Abhängigkeit des Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit disperser Körper; Sand Durchmesser $d < 0{,}25$ mm, Quarzsand 1 mm $< d < 2$ mm und Lehmerde) von dem Feuchtigkeitsgehalt. Der Koeffizient der Temperaturleitfähigkeit steigt anfänglich stark mit dem Feuchtigkeitsgehalt, erreicht einen maximalen Wert, der längere Zeit beibehalten wird und fällt dann wieder. In dem Intervall, in welchem sich der Temperaturkoeffizient ändert, kann man aus der Änderung des letzteren auf den Feuchtigkeitsgehalt schließen. H.

Meschenny, J. F., **Über Nitromethangele von $AlBr_3$.** (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain. Ukrainskaja Akademija Nank, Sopisski Instituta Chemii] **3**, 85.)

Schmilzt man $AlBr_3$ mit wechselnden Mengen von Nitromethan in Reagensgläser ein und bewahrt diese bei 20° auf, so erhält man feste, unelastische, an Hydrosilikagel erinnernde Gele. Das Gel mit 1,367 Mol $AlBr_3$/Liter ist vollständig klar. Die Gele mit niedrigerem $AlBr_3$-Gehalt waren weiß und undurchsichtig. An der Luft zerfloß das Gel. Mit Wasser in Berührung gebracht bildet sich eine Nitromethanemulsion. H.

Tropeznikow, A. A., und P. Rehbinder, **Mechanische Eigenschaften (Viskosität, Festigkeit) von Adsorptionsschichten und ihre Beziehung zu der Molekülfläche und der Natur der Trägerflüssigkeit.** (C. R. [Doklady Acad. Sci. USRR.] **18**, 185, 1938.)

Ein an einem Torsionsdraht aufgehängte Scheibe taucht in den Film ein und wird in Schwingungen versetzt. Aus Dämpfung und Schwingungsdauer kann die Elastizität bestimmt werden. Das p_H und der Kationengehalt der Trägerflüssigkeit sind auf die Eigenschaften des Films von Einfluß. H.

Tschernitzkaja, R., und W. Kargin, **Über chemische Reaktionen zwischen gleichnamig geladenen Kolloiden. I. Die Reaktion zwischen dem Sol des V_2O_5 und dem Sol des As_2S_3.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **9**, 461, 1937.)

Durch Verdünnung wird die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem V_2O_5- und As_2S_3-Sol wenig beeinflußt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Gehalt an Vanadinsäure, die sich im Reaktionsgemisch in echter Lösung befindet. Zusatz von Gelatine ändert die Auflösungsgeschwindigkeit von As_2S_3, bleibt jedoch ohne Einfluß auf die Auflösung von V_2O_5. Verf. nimmt an, daß die Reaktion so verläuft, daß sich V_2O_3 löst und gelöste Vanadinsäure einen Teil des As_2S_3 oxydiert. H.

Tschernitzkaja, A., und W. Kargin, **Über chemische Reaktionen zwischen gleichnamig geladenen Kolloiden. II. Reaktionen zwischen den Solen des Silberhalogenid und den Solen des Arsen- und Antimonsulfids.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **9**, 471, 1937.)

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen AgBr- und AgJ-Solen und den Solen von As_2S_3 und Sb_2S_3 wird durch die Verdünnung weniger geändert, als theoretisch zu erwarten wäre. H.

Wiegand, W. B.-New York, **Die Eigenschaften des kolloiden Kohlenstoffs vom Standpunkt seines p_H-Wertes aus betrachtet.** (Kautschuk **14**, 61, 1938.)

Ein Gemisch von 3—10 Teilen dest. Wasser und 1 Teil Gasruß oder anderem kolloiden Kohlenstoff, wie Tintenruß, Lampenruß, Rußen für die Kautschukindustrie, Azetylenruß und Knochenkohle, wird etwa 15 Minuten gekocht. Beim Abkühlen erhält man eine Flüssigkeit, die dekantiert werden kann, und eine Kohlenstoffaufschlämmung, deren p_H-Wert mittels einer Glaselektrode bestimmt wurde. Es erwies sich als erforderlich, um die Werte vergleichen zu können, stets die gleichen Bedingungen anzuwenden, wie gleiche Konzentration und gleiche Erhitzungsdauer.

Es wurden p_H-Werte von 2,6—10,5 gemessen.

Beim Vergleich der p_H-Werte der Aufschlämmung mit denjenigen der überstehenden Flüssigkeit konnte festgestellt werden, daß diese nicht gleich sind. Im Falle der saueren Gasruße ist die Aufschlämmung immer saurer als der Extrakt, im Falle der basischen Ruße ist die Aufschlämmung alkalischer als die Flüssigkeit.

Es konnte auch eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, und zwar sind die p_H-Werte der Aufschlämmungen, die kalt bereitet wurden, größer als die der in der Hitze bereiteten Suspensionen, letztere scheinen jedoch am genauesten und charakteristischsten zu sein.

Verf. berichtet weiter über Versuche, die über die Ursachen der Verschiedenheit der p_H-Werte Aufklärung geben sollen.

Bei Rußen, die durch Brennen einer Flamme gegen eine kalte Oberfläche erhalten wurden, konnte festgestellt werden, daß die durch Wasser extrahierte Azidität, berechnet als H_2SO_4, nicht mehr als 0,01 Proz. beträgt, sie konnte zum Teil durch Anwesenheit von SO_2 im Ruß erklärt werden. Im Falle der Gummiruße z. B. stellt Schwefelsäure 80 Proz. der gesamten extrahierten Säure dar.

Durch längeres Erhitzen mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln wurde der p_H-Wert nicht geändert. Die thermische Behandlung eines sauren Rußes, die bei 600—1000° in Abwesenheit von Luft vorgenommen wurde, und welche die Aktivität des

Gasrußes beseitigen soll, ergab eine regelmäßige und kontinuierliche Zunahme des p_H-Wertes von etwa p_H 3 auf p_H 10.

Werden die Mischungen von Ruß mit Lösungen neutraler Salze längere Zeit am Rückflußkühler behandelt und der p_H-Wert der überstehenden Flüssigkeit bestimmt, so erhält man infolge hydrolytischer Adsorption bei Verwendung saurer Ruße einen niedrigeren p_H-Wert als bei der Extraktion mit dest. Wasser, die deaktivierten Kanalruße dagegen machen die Lösungen neutraler Salze stark alkalisch.

Es wurde ferner ein Zusammenhang zwischen dem Adsorptionskoeffizienten (gemessen durch die Menge an Ruß adsorbierter Diphenylguanidinlösung), dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und dem gemessenen p_H-Wert der kolloiden Ruße festgestellt.

Die durch thermische Zersetzung oder Desaktivierung erhaltenen Ruße sind deutlich alkalisch, der p_H-Wert ist größer als 7,5, der Adsorptionskoeffizient ist niedriger als 5, und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ist unter 1 Proz.

Die Ruße, die durch Brennen einer Flamme gegen eine kalte Oberfläche erhalten werden, das sind 85 Proz. aller großtechnisch dargestellten Ruße, ergeben einen mittleren p_H-Wert zwischen etwa 5,3 und 4,6, sie enthalten 4—7 Proz. flüchtige Bestandteile und haben einen Adsorptionskoeffizienten zwischen 8 und 20. Diese Ruße finden vor allem in der Kautschukindustrie Verwendung. Langsam vulkanisierende Ruße haben niedrigere p_H-Werte als schnellvulkanisierende.

Die in der Tinten-, Farben- und Lackindustrie verwendeten Ruße, die starke Deckkraft besitzen, sind gekennzeichnet durch sehr niedrigen p_H-Wert, erhöhtem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und erhöhten Adsorptionskoeffizienten. Diese verzögern die Vulkanisation und die Trocknung der Öle.

Die Azidität der Gasruße wurde als eine adsorbierte Azidität festgestellt. Verf. untersucht ferner die Beziehungen zwischen dem p_H-Wert der Ruße und der elektrischen Ladung, dem Adsorptionskoeffizienten, der Dispergierbarkeit, sowie dem Gehalt an gebundenem Sauerstoff. Die Ruße mit niedrigem p_H-Wert besitzen einen hohen gebundenen Sauerstoffgehalt.

Abschließend zeigt der Verf., daß eine stattliche Anzahl von Rußen mit verschiedenem p_H-Wert zur Verfügung stehen, so daß je nach Verwendungszweck ein Auswahl getroffen werden kann.

W. G. Benkendorff.

Das, S. R., **Röntgenbeugungs-Untersuchungen der allotropen Modifikationen des Schwefels.** (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **12**, 163, 1938.)

Schwefelmilch, gewonnen durch Zusatz verdünnter Säure zu Ca-Polysulfidlösung (Teilchengröße des S = 10^{-3} bis 10^{-5} cm) und der durch NH_4OH koagulierte „kolloide Schwefel" (mit noch kleineren Teilchen) erwiesen sich als ebenso rhombisch kristallin wie Schwefelpulver, Schwefelblüte und aus CS_2 kristallisierter S. Der plastische S ist nur anfangs amorph: Er geht bald in rhombischen über. Verschieden vom Diagramm des rhombischen S ist das Diagramm des durch Hydrolyse von S_2Cl_2 erhaltenen weißen S. Kristallin ist dieser ebenfalls. Eine monokline Form des S konnte röntgenographisch nicht erfaßt werden.

R. E. Lg.

Heller, W., und G. Quimfe, **Über die zwei Orientierungsarten des kolloiden Goethits im magnetischen Feld.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 64, 1938.)

Tritt bei Temperaturerhöhung eine Änderung des Vorzeichens ein, so ist dieses nach optischen Untersuchungen bedingt durch eine Änderung der Orientierung der kolloiden Teilchen. Bei positivem Vorzeichen ist die Orientierung parallel, bei negativem senkrecht zu den Kraftlinien. R. E. Lg.

Watanabe, S., **Über die Peptisation von Ferrihydroxyd durch Ultraschallwellen.** (J. chem. Soc. Japan **58**, 463, 1937.)

Nach dieser Behandlung ist das Volumen des Niederschlags durch Wassereinschluß größer als vorher. Das ist auch so, wenn der Niederschlag gewaschen war. R. E. Lg.

Ralston, O. C., **Die Flotation und Anreicherung nichtmetallischer Mineralien.** (Sprechsaal Keramik Glas Email **52**, 6, 1939.)

Schwefel, Graphit und Talk, wahrscheinlich auch Serizit, lassen sich als „natürliche Schwimmer" bezeichnen, da sie fast auf jedes Flotationsmittel reagieren. Dann folgen Kassiterit, Fluorit, Glimmer, Baryt. Bei Talk gelingt die Überziehung mit einer geeigneten Flüssigkeitsschicht leicht, beim Quarz dagegen viel schwerer. Beim Talk genügen die kurze Ketten bildenden Amine, wie Butyl- oder Amyl-Amin. Für Quarz sind längere Ketten nötig, wie Lauryl- und Stearyl-Amin. R. E. Lg.

Swyngedauw, J., **Über den Mechanismus der Elektroosmose in Gelatine.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 569, 1938.) **Der Mechanismus der Elektroosmose in Gelatinegelen.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 569, 1938.) **Der Mechanismus der Elektroosmose in Gelatinegelen.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 961, 1938.) **Elektroosmose in Gelen isoelektrischer Gelatine. Die Rolle der Ionenhydratation.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 964, 1938.) **Elektroosmose in Gelatine als Funktion der Gelkonzentration und der Natur des gebundenen Ions.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 62, 1939.) **Elektroosmose in Gelen formolisierter und nichtformolisierter Gelatine.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 468, 1939.)

Die elektroosmotischen Vorgänge in einem Gelatinegel lassen sich nicht mittels der Doppelschichttheorie erklären. Wenn diese hier anwendbar wäre, so müßten in Gelen gleicher Ladung die überführten Wassermengen den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen proportional sein, die den beweglichen Teil der Doppelschicht bilden. Das ist aber nicht der Fall. Die wandernden Wassermengen sind, wenigstens in konzentrierten Gelen, vielmehr den Hydratationskoeffizienten der betreffenden Ionen proportional, woraus hervorgeht, daß das Wasser von den im Strom wandernden Ionen mitgerissen wird. Durch diese Anschauung findet gleichzeitig die Tatsache ihre Erklärung, daß der Wassertransport im umgekehrten Sinne wie die Gelatinekonzentration anwächst: infolge ihres eigenen Hydratationsbestrebens entzieht die Gelatine den Ionen um so mehr Hydratationswasser, je konzentrierter sie ist. Diese Ansicht wird auch durch die Beobachtung bekräftigt, daß Verminderung der Gelatinehydratation durch Formol die überführten Wassermengen ansteigen läßt. Die Beweglichkeit der Ionen ist im Gelatinegel nur sehr wenig geringer als in destilliertem Wasser. Während die Menge des transportierten Wassers in konzentrierten

Gelatinegelen der Ionenhydratation proportional ist, steigt sie in wenig konzentrierten Gelen langsamer an als der Hydratationskoeffizient. Vor allem aber sind hier die absoluten Werte des Wassertransports viel größer, als es der Theorie entspricht. Die direkte Analyse des Wasser- und Ionengehalts des anodischen, kathodischen und isoelektrischen Teils solcher Gele gibt Anhaltspunkte dafür, daß hier neben dem Wassertransport durch die Ionen auch Wasserbewegung infolge Doppelschichtbildung stattfinden kann. (Hinsichtlich Einzelheiten muß auf die schon stark gedrängten Originale verwiesen werden. Ref.) P. M.

Whitehouse, A. G. R., **Die Löslichkeit von Kieselsäurestaub und die hemmende Wirkung von zugesetzten Stauben.** (J. Ind. Hyg. Toxicol. **20**, 556, 1938.)

Die Löslichkeit von Quarzpulver in 1 proz. Na_2CO_3 wird durch Gipspulver am stärksten herabgesetzt. Die Herabsetzung durch Kohlepulver ist stark abhängig von dessen Verteilungsgrad. Kalksteinpulver ist kaum wirksam. R. E. Lg.

Löbering, J., **Die Beeinflussung van der Waalsscher Kräfte durch Röntgenstrahlen.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1963, 1937.)

Bei vielen tierischen Geweben wird durch Röntgenbestrahlung die Quellbarkeit entweder vermindert oder vergrößert. Daß die Zellen hieran nicht unbedingt beteiligt sein müssen, ergibt sich aus der Tatsache, daß auch bei Gelatine die Quellbarkeit beeinflußt wird.

Sowohl bei der Wasseraufnahme durch Mizellaradsorption wie bei der intermizellaren Quellung wirken dem Eindringen der Flüssigkeit Kräfte entgegen, wodurch ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, wenn nicht völlige Dissolution eintritt. Diese sind einerseits Mizellarkräfte, welche die Hauptvalenzketten zusammenhalten, anderseits Kräfte, welche die Kohäsion der Mizellen untereinander bewirken. Beide sind van der Waals'scher Art.

Löbering rechnet mit der Möglichkeit, daß bei der Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Makromoleküle der Eiweiße Elektronen in andere Bahnen geworfen werden, und daß sich dadurch die Dipolmomente verschieben. R. E. Lg.

Luyet, B. J., **Die Verglasung von organischen Kolloiden und von Protoplasma.** (Biodynamica **29**, 1, 1937.)

Abkühlung einer Gelatinegallertschicht von 0,3 mm Dicke in flüssiger Luft verhindert eine Kristallbildung des Eises. Es tritt in „glasiger" Form auf. Beim Abkühlen mit Quecksilber von — 20° C gelingt das nur, wenn die Gallertschicht nicht viel dicker als 1 μ ist. Bei einer solchen mit 50 Proz. Wasser kann die Schichtdicke 0,3 mm betragen.

Luyet meint: „Einige der klassischen Ansichten über gebundenes Wasser müssen abgeändert werden, da bei — 15° C der größte Teil des Wassers einer 10-proz. Gelatinegallerte ungefroren sein kann." [Der größte Teil ist aber gefroren. Es fehlen nur die größeren Eiskristalle. — Im Anschluß an Tammann's Kennzeichnung des Glases als unterkühlte „Flüssigkeit" könnten Erörterungen hieran geknüpft werden, die mehr philologischer Art wären. Ref.] R. E. Lg.

Hazel, F., **Untersuchungen der Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden Kieselsäure.** (J. physic. Chem. **42**, 409, 1938.)

Bei Zumischen von $+Al_2O_3$-Sol zu $-SiO_2$-Sol scheinen sich die entgegengesetzt geladenen Teilchen gleich zu vereinigen. Dadurch wird die Wanderung der SiO_2 verzögert, ganz aufgehoben oder umgekehrt. Der isolelektrische Punkt liegt bei 17 Proz. Al_2O_3. Um ihn mit Fe_2O_3-Sol zu erreichen, müssen 75 Proz. zugesetzt werden. R. E. Lg.

Hauser, E. A., und J. E. Lynn, **Chemie und Physik der Kolloide in Experimenten.** (Rep. New England Assoc. Chem. Teachers **1938**, 193.)

Für Unterrichtszwecke wird die Anwendung zu 17 Versuchsanordnungen gegeben, die leicht wiederholbar sind: Herstellung verschiedener Sole, Diffusion in Gelen, Adsorptionen, Oberflächenspannungserscheinungen. R. E. Lg.

Joshi, Sh. S., und T. M. Menon, **Studien über die Koagulation von Kolloiden. XVI.** (J. Indian chem. Soc. **14**, 103, 1937.)

Während der Flockung von Antimonsulfid-Sol durch wässerige Lösung von Merkurichlorid wird die Viskosität, die Durchsichtigkeit und das Brechungsvermögen bestimmt. Wie bei manchen anderen Koagulationen kann man auch hier einen zonalen Effekt beobachten: Einen stufenweisen Verlauf der Kurven. [Es kommt hier wohl die gleiche Deutung in Betracht, welche Ref. für den Befund von Rajewsky an belichtetem Eiweiß zu geben versuchte: Zeitweise „Auskämmung" des Sols im Sinne von Wiegner.] R. E. Lg.

Veil, S., **Erscheinungen bei der gleichzeitigen Fällung von Silberbromid und -chromat.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 1896, 1938.)

Aus den Ringbildungen, die beim gleichzeitigen Eindringen von KBr und $K_2Cr_2O_7$ in $AgNO_3$-haltiger Gelatineschicht entstehen, wird geschlossen, daß AgBr unter diesen Bedingungen das gleiche Ringsystem bildet wie $Ag_2Cr_2O_7$. [Das kommt daher, weil eine Formkatalyse vorliegt. Vgl. Kolloid-Z. **81**, Heft 1, 1937.] R. E. Lg.

Antoniani, Cl., **Anwendung der Kryolyse auf Humuskomplexe.** (Naturwiss. **26**, 479, 1938.)

0,2proz. alkalische Dispersion von dialytisch gereinigtem Humus wurde 40 Stunden bei — 10° C gehalten. Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit ist dann gestiegen. Das weist auf Desaggregation des Kolloids im Sinne von F. F. Nord hin. R. E. Lg.

Krause, A., **Die Hemmung der „Katalase"- und „Peroxydase"-Wirkung des amorphen Eisen(III)-hydroxyds.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2392, 1938.)

Die „Katalasewirkung", d. h. der durch röntgenographisch amorphes $Fe(OH)_3$ katalysierte H_2O_2-Zerfall, wird durch KCN und J nicht gehemmt, während dies bei der peroxydatischen Wirkung der Fall ist. Hemmend auf die Katalasewirkung wirken H_3PO_3, H_3PO_4, As_2O_3. R. E. Lg.

Redfern, S., und W. A. Patrick, **Die Verteilung von gelösten Stoffen im Kieselsäuregel.** (J. physik. Chem. **42**, 497, 1938.)

Die in der SiO_2-Gallerte gebundene Wassermenge nimmt von den untersuchten Halogensalzen, ebenso von Dextrin weniger auf als das überschichtete freie Wasser. Das wird durch das Donnan-Gleichgewicht gedeutet. R. E. Lg.

Söllner, K., **Notizen über die Dispergierung fester Körper in Flüssigkeiten durch Ultraschallwellen.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 1140, 1938.)

Glimmer, Hämatit, Graphit, Schwefel und Steatit werden dabei in stabile kolloide Lösungen verwandelt.

Kavitätswirkungen werden vermutet. Glas, Quarz, Marmor werden nicht dispergiert, Ag und Sn auch nicht, vorausgesetzt, daß hier kein O_2 zugegen ist, der Oxydbildung veranlassen würde. Suspensionen von Au und V_2O_5 in Wasser werden feinteiliger. Bei einer Gips-Suspension wird dagegen die Kristallisation zu größeren Teilchen angeregt. R. E. Lg.

Stuckert, G. V., **Untersuchungen über den kolloiden Zustand. V, VI, VII.** (Invest. Lab. Quim. biol. **2**, 139, 1938.)

Rhythmische Fällungen von $CaCl_2$ in Gelatinegallerten beim Eindiffundieren von Phosphaten, Karbonaten usw. Einfluß der Konzentration der Gelatine (zwischen 2 und 25 Proz.) auf die Form. Einfluß des p_H mit Hinblick auf Beziehungen zu Rachitis und Osteomalazie. Neben den Reagensglas-Versuchen werden auch solche in Petri-Schalen gemacht. Dabei wurden sehr gute Ringsysteme erhalten, wenn ein Tropfen Na_2HPO_4 auf eine $CaCl_2$ enthaltende Gallertschicht gebracht wurde. Kassinotaxis (gegenseitige Beeinflussung zweier Ringsysteme) wurde dabei nicht beobachtet. R. E. Lg.

Suzuki, Ts., **Untersuchung über die Oberflächenaktivität von Alkaloiden.** (J. Biochemistry **21**, 154, 1935.)

	Kokain	Tropakokain	Novokain
Giftigkeit	1	0,5	0,3
Lokalanästhesie . . .		>	>
Verminderung der Oberflächenspannung .	0,066	0,044	0,018

Bei Chinin, Eukupin, Ematin und anderen Alkaloiden, die Protoplasmagifte sind, ist die Verminderung der Oberflächenspannung > 1. R. E. Lg.

Stauff, J.-Berlin-Dahlem, **Gleichgewichte zwischen molekularzerteilter und kolloider Substanz in wässerigen Seifenzerteilungen. 1. Teil: Hydrolyse fettsaurer Salze.** (Z. physik. Chem. Abt. A **183**, 55, 1938.)

Für die Kennzeichnung des jeweiligen Lösungszustandes fettsaurer Salze in wässerigen Lösungen ist das Gleichgewicht zwischen molekular-gelöstem und kolloid-gelöstem Anteil maßgebend. Um Art und Lage dieses Gleichgewichtes ermitteln zu können, wurden Bestimmungen der OH^--Aktivität mit der Wasserstoffelektrode bei 60° bei verschiedenen Konzentrationen einiger Natriumseifen vorgenommen. Es wurden Schüttelelektroden nach Clark benutzt.

Durch Analyse der Hydrolyseprodukte und Auswertung der Hydrolysefunktionen konnte, in Übereinstimmung mit Ekwall, in einem bestimmten Konzentrationsgebiet das Vorhandensein saurer Seifen bestätigt werden, die sich durch Hydrolyse von Fettsäure-Doppelionen bilden müssen.

Die OH^--Aktivität ist eine eindeutige Funktion der für die Hydrolyse verantwortlichen Fettsäure-Ionen bzw. -Doppelionen; es kann umgekehrt von der OH^--Aktivität auf die Konzentration der Fettsäureionen geschlossen werden. Aus den Hydrolysefunktionen konnte auch die „kritische Konzentration der Mizellbildung" c_k ermittelt werden, und damit konnten Aussagen über die Lage des Gleichgewichtes „molekulardisperser Anteil $\rightleftarrows$ kolloiddisperser Anteil" gemacht werden.

Auf dieses Gleichgewicht angewandt, vermag zwar das Massenwirkungsgesetz für ein homogenes System dieses gut zu beschreiben, doch läßt es sich auch dadurch erklären, daß bei c_k die Sättigungskonzentration der Seife erreicht wird, der Überschuß als Bodenkörper ausfallen müßte, der nun aber kolloid gelöst wird, so daß wir es mit einem Gleichgewicht zwischen einer molekulargelösten Substanz und einem kolloid-zerteilten Bodenkörper zu tun haben.

Es wurde ferner die kritische Konzentration in eine thermodynamische Beziehung zur Kohlenstoffzahl bzw. zur Länge des Seifenmoleküls gesetzt.

W. G. Benkendorff.

Eversole, W. G., und F. S. Thomas, **Einfluß von Gelatine auf die Löslichkeit von Thallosalzen in Wasser.** (Proc. Iowa Acad. Sci. **43**, 177, 1936.)

Mit steigendem Gehalt an isoelektrischer Gelatine steigt die Löslichkeit. Entsprechend der Hofmeisterschen Reihe ist die Löslichkeitsvermehrung beim Rhodanid größer als beim Sulfat. R. E. Lg.

Glemser, O., und E. Gwinner, **Über eine neue ferromagnetische Modifikation des Eisen(III)-oxyds.** (Z. anorg. allg. Chem. **240**, 161, 1939.)

Bei früheren Untersuchungen bemerkenswerter Eisen(III)-oxyde konnten entweder keine Röntgenogramme erhalten werden, oder sie unterschieden sich nicht von den bekannten. Aus dem chemischen Verhalten allein auf eine besondere Modifikation zu schließen, ist nicht erlaubt, da energiereichere („aktive") Zustände ein anderes chemisches Verhalten bringen können. Auch ist bisher noch nicht ganz geklärt, welchen Einfluß Teilchengrößenunterschiede und Gitterstörungen haben.

Das Röntgenogramm eines bei der Oxydation von Ferrosalzlösungen entstandenen ferromagnetischen δ—Fe_2O_3 zeigt eine hexagonale Elementarzelle und blättchenförmige Ausbildung der Kristallite. Bei dreistündigem Erhitzen auf 110° tritt Umwandlung in α—Fe_2O_3 ein. R. E. Lg.

Tourky, A. R., **Zum Mechanismus der Aggregation der Kieselsäure aus Natriumsilikatlösungen. I.** (Z. anorg. allg. Chem. **240**, 198, 1939.)

Ultrafiltrationsversuche an niedrig molekularen Lösungen von Kieselsäure, die aus besonders reinem Natriumsilikat und überschüssiger Salzsäure entstanden waren. In der Gegend von p_H 2,3 besitzen sie stundenlange Haltbarkeit. Nie gelang es, Ansätze zu erhalten, die frei von bereits aggregierten Formen waren. Es wird vermutet, daß auf letztere der Unterschied der Lichtabsorption im sauren und alkalischen Gebiet zurückzuführen ist, den G. Jander (Kolloid-Beih. **41**, 1, 1935) beobachtet hat.

Ein Überschuß an HCl oder H_3PO_4 stabilisiert die niedrig molekulare Form viel besser als ein Überschuß an HNO_3. Neue Beobachtungen an der Leitfähigkeit und ferner die von A. Lottermoser (Kolloid-Beih. **35**, 121, 1932) beobachtete Maskierung des Cl-Ions legen die Deutung nahe: Das Cl-Ion bildet mit der niedrigmolekularen Kieselsäure eine intermediäre Verbindung. Diese ist Ursache der Stabilisierung.

R. E. Lg.

Fordiman, E. B., und V. A. Kargin, **Die Änderung des ζ-Potentials bei der Koagulation der Arsensulfid- und Silbersole mit Elektrolyten.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **9**, 190, 1937.)

Die Veränderung des ζ-Potentials bei der Koagulation von As_2S_3- und Ag-Solen wurde so untersucht, daß man ein Modell der Kolloidteilchen herstellte. Es

wurden Elektroden, in Glasröhrchen eingelötete Pt-Drähte, die mit einer geschmolzenen Schicht von As_2S_3 bedeckt waren, hergestellt, von deren Oberfläche angenommen wurde, daß sie der Oberfläche der Kolloidteilchen ähnlich war, und daß zwischen einer solchen Elektrode und der Lösung ein Gleichgewicht eintritt, das dem Gleichgewicht zwischen den Kolloidteilchen und der intermizellaren Flüssigkeit ziemlich entspricht. Es zeigte sich, daß das Potential der Elektroden bei der Koagulation des As_2S_3-Sols durch Hinzufügen einer sehr geringen Elektrolytmenge verändert wird. Bei der Untersuchung der Ag-Sole zeigte sich, daß in einem von Gelatine geschützten Sol eine geringere Veränderung der E.K. bei Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ stattfindet. H.

Tschernitzkaja, R., und W. Kargin, **Über chemische Reaktion zwischen gleichnamig geladenen Kolloiden III. Die Reaktionen zwischen kolloiden Lösungen des Schwefels und des Quecksilbers.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **9**, 481, 1937.)

Besonders gut gereinigte S- und Hg-Sole reagieren, im Gegensatz zu wenig reinen Solen, monatelang nicht miteinander. H.

Weitzer, Jn. S., **Experimentelle Untersuchungen über die Lichtzerstreuung durch Organosole in Medien mit verschiedenen Brechungskoeffizienten.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **9**, 486, 1937.)

In hochdispergierten Au-Solen nimmt bei gleicher Gewichtskonzentration und gleicher Teilchengröße die Intensität des zerstreuten Lichtes mit wachsenden Brechungskoeffizienten des dispergierenden Mediums zu. In grobdispersen Au-, Mg- und Al-Solen nimmt die Lichtstreuung unter den gleichen Bedingungen ab. Die für hochdisperse Au-Sole ermittelten Resultate der Lichtstreuung stimmen mit den Berechnungen nach Mie überein. Für grobdisperse Sole wird eine qualitative Erklärung, die auf den Anschauungen von der Lichtreflexion von Metalloberflächen beruht, gegeben. H.

Rabinersson, A. S., und M. A. Kulakow, **Die Strukturbildung von Solen der merkurierten Sulfosalizylsäure.** (J. allg. Chem. [russ.: Shurnal obtschei Chimii] **7**, 2729, 1937.)

Die Sole wurden nach der Methode von Ostwald und Matens hergestellt und nach verschiedenartiger Behandlung auf ihre Viskosität untersucht. 1. Bei natürlicher Alterung nimmt die Viskosität die erste Zeit ab, was einer fortschreitenden Peptisation zuzuschreiben ist. 2. Erwärmt man die frisch bereiteten Sole, so erfolgt zuerst eine Erniedrigung und dann eine Erhöhung der Viskosität. 3. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Peptisation erhöht, wodurch die Viskosität sinkt. 4. Durch Zusatz von neutralen Salzen ($NaNO_3$), die mit dem Sol nicht reagieren, wird die Viskosität erhöht, wobei ausgesprochene Thixotropie beobachtet wird. 5. Eigentümlich ist die Wirkung von NaOH. Zunächst erfolgt ein Anstieg der Viskosität und thixotrope Koagulation.

Es scheint sich ein Salz zu bilden, das die Koagulation wie bei 4 fördert. Dann erreicht man ein Maximum, worauf Neutralisation, Auflösung des Sols und Abfall der Viskosität erfolgt. H.

Slonim, L. I., und Jn. S. Beklenischew, **Dehydratation von Erdölemulsionen in elektrischen Feldern hoher Frequenz.** (Petrol. Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo]Nr. 12, 6, 1937.)

Beschreibung eines Apparates, der sich von anderen Konstruktionen hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß die eine Elektrode von der Emulsion durch eine harte dielektrische Schicht getrennt ist. Das entwässerte Öl enthält noch 1—2 Proz. Wasser. H.

Ssaitschuk, W. H., und O. G. Narskich, **Stabilisierung des Aerohydrosols mit ölähnlichen Stoffen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 841, 1936.)

Die stabilisierende Wirkung der untersuchten Stoffe nahm in folgender Reihenfolge ab: Oleonaphtha, Erdöl, Baumwollöl, Solaröl und Autoöl. Die Wirkung der polaren Stoffe bei der Stabilisierung der Aerohydrosole führt zur Bildung einer Adsorptionsschicht von orientierten Molekülen auf der Oberfläche jedes Aerosolteilchens. Führt man zuviel Stabilisator zu, so wird das Sol sensibilisiert. H.

Ssaitschuk, W. I., und O. G. Narskich, **Die Koaleszenz der Aerohydrosole mit chemisch hygroskopischen Stoffen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 231, 1937.)

Es wurde das Verhalten der künstlichen Aerohydrosole gegenüber chemisch hygroskopischen Stoffen untersucht und folgendes gefunden: 1. Mit steigender Konzentration der im Aerohydrosol gelösten Salze steigt seine Stabilität. 2. Durch Einwirkung von $NaNO_3$, NH_4NO_3, $ZnCl_2$, NH_4Cl, $CaCl_2$, $BiCl_3$, $Cd(NO_3)_2$, $MgCl_2$, KNO_3, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $SrCl_2$ und P_2O_5 wird die Koaleszenz von Aerohydrosolen erreicht. Diese Wirkung ist mit der Koagulation der Hydrosole durch Elektrolyte vergleichbar. 3. Ist der zerstäubte Koaleszenzstoff nur in geringer Konzentration vorhanden, so ist die Wirkung unvollständig, die Wirkung wächst mit der Konzentration des angewandten Mittels bis zu einem bestimmten Maximum und nimmt dann wieder ab. 4. Mit Erniedrigung der Dispersität des Koaleszenzstoffes fällt die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Abscheidung. 5. Die Koaleszenzstoffe sind bei vollständiger Entwässerung am wirksamsten und ihre Wirkung wird durch Beladung des Stoffes mit negativer Ladung erhöht, besonders wenn das Aerohydrosol positiv geladen ist. H.

Kandelaki, B. S., **Die Äthylate, deren Hydrolyse und der Gelbildungsprozeß.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 483, 1937.)

Die Herstellung des Manganäthylats erfolgte durch Versetzen einer Lösung von absolut wasserfreiem $MnCl_2$ in absolutem Alkohol mit der äquivalenten Menge von in absolutem Alkohol gelöstem Na-Äthylat. Gleichung:

$$MnCl_2 + 2\,NaOC_2H_5 = Mn(OC_2H_5)_2 + 2\,NaCl.$$

Es wird die Herstellung der Hydrosole aus den Äthylaten durch Hydrolyse behandelt und der Gelbildungsprozeß, insbesondere der Prozeß der Bildung von thixotropen Gelen, besprochen. H.

Schmid, G., und E. C. Larsen-Stuttgart, **Hochfrequenzleitfähigkeit von Kolloidelektrolyten. IV. Untersuchung des Übergangs vom molekulardispersen zum kolloiden Zustand an seifenähnlichen Solen.** (Z. Elektrochem. **44**, 651, 1938.)

In der Elektrochemie der Kolloide stehen sich zwei Auffassungen gegenüber, die chemische und die elektrostatische. Während letztere die typischen Kolloidsalze als starke Elektrolyte auffaßt und die bekannten Erscheinungen, die an Lösungen kolloider Stoffe beobachtet werden, wie Konzentrationsabhän-

gigkeit der Leitfähigkeit, des osmotischen Druckes, der Aktivität, der Oberflächenspannung usw., durch interionische Kräfte erklärt, versucht die chemische Auffassung diese Erscheinungen durch unvollständige elektrolytische Dissoziation und durch Komplexbildung zu erklären.

Um die Frage zu klären, welche der beiden Anschauungen als die richtige aufzufassen ist, wurden Hochfrequenzleitfähigkeitsmessungen bei 12 und 20 m Wellenlänge an Lösungen einiger Seifen und seifenähnlicher Produkte, wie dodecylschwefelsaurem Natrium, Cetylpyridiniumchlorid, Natriumoleat, Kalium- und Kalziumarabinat durchgeführt.

Nach der Debye-Falkenhagen'schen Theorie war eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei Kolloidelektrolyten infolge der hohen Ladung der Kolloidionen bei Anwendung hochfrequenter Ströme zu erwarten.

Bei den Seifenlösungen liegen folgende Verhältnisse vor: in sehr verdünnten Lösungen sind sie molekulardispers und gehen dann mit wachsender Konzentration in den kolloiden Zustand über. Dieser Übergang äußert sich in einem starken Rückgang der molaren Leitfähigkeit, wie z. B. A. Lottermoser und Püschel mit ihren Leitfähigkeitsmessungen zeigen konnten. Die chemische Auffassung (Mc Bain und Lottermoser) erklärt diesen Rückgang als Dissoziationsrückgang bzw. Bildung von Neutralkolloiden; die elektrostatische Auffassung (Hartley und Pauli) erklärt den Rückgang dagegen mit der Bildung hochgeladener, kolloider Ionenmizellen.

Die Messungen des Verf. ergaben bei dem von anderen Autoren als „kritische Konzentration der Mizellbildung" genannten Übergangsgebiet einen steilen Anstieg des Hochfrequenzeffektes, der nur durch ein Auftreten starker interionischer Kräfte gedeutet werden kann.

Dieses Ergebnis bestätigt also die elektrostatische Auffassung (Hartley und Pauli), nach der die Kolloidelektrolyte auch im kolloiden Gebiet starke Elektrolyte mit hochgeladenen Ionenmizellen sind, steht aber im Widerspruch zu der klassischen chemischen Auffassung von Mc Bain und Lottermoser.

W. G. Benkendorff.

Sir Raman, C. V., und K. Subbaramiah-Bangalore, **Interferenzmodelle mit Liesegang'schen Ringen.** (Nature **142**, 355, 1938.)

Es wurden Liesegang'sche Ringe von Silberchlorid und Silberchromat in Gelatine hergestellt, diese ergeben Interferenzmodelle mit ganz charakteristischer Phasendiskontinuität.

W. G. Benkendorff.

Powney, J., und C. C. Addison-Hendon, **Die Eigenschaften von Waschmittellösungen. IV. Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Grenzflächenspannung von Seifenlösungen.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 356, 1938.)

Nachdem der Einfluß des Alterns der Zwischenfläche auf die Zwischenflächenspannung untersucht wurde sowie die notwendigen Bedingungen bestimmt waren, um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurden Messungen der Zwischenflächenspannung gepufferter und ungepufferter Seifenlösungen gegen Xylol durchgeführt.

Es wird der Einfluß der Konzentration, der Kettenlänge der Seife sowie des p_H-Wertes auf die Zwischenflächenspannung untersucht und die Ergebnisse diskutiert. W. G. Benkendorff.

Powney, J., und D. O. Jordan-Hendon, **Die Eigenschaften von Waschmittellösungen. V. Die Hydrolyse der Seifen bestimmt durch p_H-Messungen mit der Glaselektrode.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 363, 1938.)

Durch p_H-Messungen mit der Glaselektrode wird der Hydrolysegrad an Lösungen von gesättigten und ungesättigten Seifen bestimmt. Die Kurven, die die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Konzentration darstellen, zeigen ausgeprägte Maxima und Minima, deren Auftreten ausführlich besprochen wird, unter Berücksichtigung der bekannten Eigenschaften der Seifenlösungen.

Ferner werden Bestimmungen des Hydrolysegrades von Natriumoleat in wässerigem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylalkohol beschrieben.

W. G. Benkendorff.

Powney, J., und C. C. Addison-Hendon, **Die Eigenschaften von Waschmittellösungen. VI. Die Oberflächenaktivität und die kritische Konzentration von gesättigten Seifen bei Zurückdrängung der Hydrolyse.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 372, 1938.)

Es werden Messungen der Oberflächen- und Zwischenflächenspannung wässeriger Lösung von Natriumlaurat, Natriummyristat, Natriumpalmitat und Natriumstearat bei 70° C beschrieben.

Es zeigt sich, daß diese gesättigten Seifen sich, bei Zurückdrängung der Hydrolyse durch Zusatz von Alkali, wie die nichthydrolysierenden langkettigen Kolloidelektrolyte, z. B. wie Natriumalkylsulfat, verhalten. Im Vergleich mit den Kurven, die die hydrolysierten Seifen (ohne Zusatz von Alkali) geben, zeigt sich, daß eine wohldefinierte kritische Konzentration entnommen werden kann, die von der Kettenlänge abhängig ist.

Beim Zusatz von Neutralsalzen, wie NaCl, verschiebt sich der Kurvenknickpunkt in ein beträchtlich niedrigeres Gebiet, die Verf. behaupten, daß durch den Salzzusatz eine Erniedrigung der kritischen Konzentration eintritt. W. G. Benkendorff.

Powney, J., und C. C. Addison-Hendon, **Die Eigenschaften von Waschmittellösungen. VII. Einige Zweikomponentensysteme von Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 625, 1938.)

Es wird über einige Ergebnisse von Untersuchungen an binären Systemen von Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln berichtet und diese diskutiert.

Gesättigte Fettsäuren mit einer Kettenlänge von höchstens 13 C-Atomen geben eutektische Gemische mit Benzol; Rizinol- und Linolsäure zeigen dagegen partielle Mischbarkeit mit Benzol.

W. G. Benkendorff.

Powney, J., und C. C. Addison-Hendon, **Die Eigenschaften von Waschmittellösungen. VIII. Die Grenzflächenaktivität langkettiger Fettsäuren und ihrer Lösungen in Benzol.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 628, 1938.)

Es wird die Grenzflächenaktivität von gesättigten und ungesättigten langkettigen Fettsäuren und ihren Lösungen in Xylol gegen Wasser und wässerige Seifenlösungen gemessen.

Es zeigt sich, daß, wenn sowohl das Lösungsmittel als auch die wässerige Phase oberflächenaktive Substanzen enthält, die Natur der erhaltenen adsorbierten Filme und die Erniedrigung der Zwischenflächenspannung von verschiedenen Faktoren abhängig ist, z. B. von der in den beiden Phasen herrschenden Konzen-

tration sowie von dem p_H-Wert an der Phasengrenzfläche. W. G. Benkendorff.

Lawrence, A. S. C.-Cambridge, **Die Metallseifen und die Gelbildung ihrer Lösungen in Paraffin.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 660, 1938.)

Eine Anzahl Seifen bildet in Paraffin und anderen organischen Lösungsmitteln Gele. Verf. beschreibt die Stabilitätsgrenzen und Bildungsmöglichkeiten der Seifengele. Für die Bildung ist sowohl das Kation als der langkettige Säurerest maßgeblich. Die Alkaliseifen scheinen mit einigen polaren Substanzen unter Komplexbildung Additionen einzugehen.
W. G. Benkendorff.

Usher, F. L.-Leeds, **Keimgoldsole. I. Bestimmung der Teilchengröße.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 1230, 1938.)

Verf. beschreibt eine kolorimetrische Methode zur Teilchengrößenbestimmung in Keimgoldsolen. Die Farbskala wird standardisiert durch Sole von bekannter Teilchengröße. Diese Methode soll schnell und zuverlässig sein, die Genauigkeit ist natürlich von der Standardisierung der Farbskala abhängig.

Die Farbe der Goldsole, die unter sauberen Bedingungen hergestellt sind, was natürlich auch für die Genauigkeit der Messungen maßgeblich ist, ist abhängig von der Teilchengröße und unabhängig von folgenden zur Herstellung der Sole benutzten Reduktionsmitteln: Hydrazinhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat und Wasserstoffsuperoxyd.
W. G. Benkendorff.

Bircumshaw, L. L.-Exeter, **Die Bildung von Goldsolen in alkalischer Lösung.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 1236, 1938.)

Verf. beschreibt die Herstellung von roten Goldsolen durch Reduktion alkalischer Goldlösungen mittels Formaldehyd und findet die Notwendigkeit, daß das Gold in der Lösung vollständig als Au^{+++} vorliegen muß. W. G. Benkendorff.

Hartley, G. S.-London, **Überführungszahlen langkettiger Paraffinsalze in wässerigen Lösungen. II. Erwiderung auf gewisse Einwände gegen die Ergebnisse des I. Teiles.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 1283, 1938.)

Es werden ausführlich an Hand früher mitgeteilter Leitfähigkeitsmessungen sowie Messungen der Überführungszahlen von wässerigen Seifenlösungen die bei der „kritischen Konzentration" vorliegenden Verhältnisse diskutiert. Kurven, die die Abhängigkeit der Konzentration von den Überführungszahlen, Leitfähigkeiten oder Aktivitäten darstellen, zeigen bei der kritischen Konzentration einen ausgeprägten Wendepunkt. Mc Bain und Lottermoser erklären diesen durch das Auftreten von Neutralkolloiden und durch chemische Komplexbildung, während Howell eine Theorie der mechanischen Hinderung durch die Paraffinkettenaggregate veröffentlicht hat.

Der Verf. diskutiert diese Theorien und zeigt, daß seine Auffassung, der Bildung hochgeladener Mizellen bei der „kritischen Konzentration" am besten mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.
W. G. Benkendorff.

Ipatieff, V. N., und B. B. Corson, **Benzinraffination mit einem Katalysator aus fester Phosphorsäure.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1316, 1938.)

Der Katalysator wird aus Orthophosphorsäure + Kieselgur bereitet, die man mehrere Stunden bei 250° erhitzt. Es wird zunächst katalysiert und dann destilliert. Die Leistung ist eine vielfache gegenüber der Verwendung von Attapulgus-Ton. Pr.

van Urk, A. Th., **Über die Kohäsionskräfte von Flüssigkeiten mit einfachen Molekülen und das sogenannte Stephan-Gesetz.** (Physica **4**, 1025, 1937.)

J. Stephan sagte 1886: „Die Arbeit, welche nötig ist, um ein Molekül aus dem Innern einer Flüssigkeit bis zur Oberfläche zu bringen, ist gleich der halben Verdampfungswärme." R. Lorenz und viele andere haben mit diesem Satz gerechnet. Aber er stimmt nicht, selbst nicht annähernd. Die wahre Verhältniszahl ist $^1/_4$ oder kleiner. R. E. Lg.

Sadron, Ch.-Straßburg, **Dynamische Doppelbrechung der Kolloide, Einfluß des Lösungsmittels.** (J. Physique Radium **8**, 481, 1937.)

Befinden sich nichtkugelige Kolloidteilchen, z. B. ellipsoidförmige, in strömender Flüssigkeit, so findet Orientierung der vorher regellos gelagerten Teilchen statt. Es tritt im Zusammenhang damit Doppelbrechung ein. Verf. führt für die quantitativen Beziehungen dieses Phänomens die ausführliche mathematische Betrachtung durch. Es ist zu beachten, daß die gesamte Doppelbrechung einer solchen kolloiden Lösung sich zusammensetzt aus diesem Richtungseffekt und einem von gegebenenfalls vorhandener optischer Anisotropie herrührenden Anteil. Verf. weist für einige Polystyrole und Nitrozellulose Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment nach. Es besteht auch umgekehrt die Möglichkeit, aus der optischen Analyse Schlüsse zu ziehen auf die Gestalt der dispersen Phase. H. Schfr.

Signer, R., T. Caspersson und E. Hammarsten, **Form und Größe der Moleküle der Thymonukleinsäure.** (Nature [London] **141**, 122, 1938.)

Strömungsdoppelbrechung und Viskosität weisen darauf hin, daß das thymonukleinsaure Na in wässerigen Lösungen in Form von langgestreckten Molekülen von 50 000 bis 1 000 000 Molekulargewicht vorliegt. Die Länge übertrifft die Dicke um das 300fache.
R. E. Lg.

Svedberg, The, und Sv. Brohult, **Spaltung des Hämozyanin-Moleküls durch ultraviolettes Licht.** (Nature [London] **142**, 830, 1938.)

Das bei $p_H = 6{,}2$ mit 2800 Å und kurzwelligerem UV bestrahlte Molekül erwies sich bei Ultrazentrifugenversuchen als aufgespalten in halb so große Moleküle. Bei $p_H = 7{,}4$ entstehen noch kleinere Bruchstücke. R. E. Lg.

Hubard, St. S., **Die Löslichkeit von Kalziumbikarbonat.** (J. physic. Chem. **42**, 971, 1938.)

Die wässerige Lösung ist, wie Dialysierbarkeit und optische Leere zeigen, molekulardispers, nicht kolloid. R. E. Lg.

Hopwood, F. L., und J. T. Phillips, **Die Wirkung von α-, β- und γ-Strahlen und von Neutronen auf Flüssigkeiten und Gelatine.** (Proc. physic. Soc. **50**, 438, 1938.)

Die örtliche Verflüssigung einer 6proz. Gelatinegallerte wird auf die Wärmewirkung der β- und γ-Strahlen zurückgeführt. Beide Strahlungsarten und Neutronen verändern entstehende Silberchromatringe. R. E. Lg.

Tovborg, A., **Über die Ausscheidung von Kalziumfluorid aus übersättigten Lösungen.** (Z. physik. Chem. Abt. A **180**, 93, 1937.)

Es wird angenommen, daß die Fähigkeit zur Bildung haltbarer übersättigter Lösungen mit steigender Härte der Verbindung ansteigt.

Bei 20° C muß die Lösung fünfmal übersättigt sein, damit Ausscheidung bei Abwesenheit eines CaF_2-Keims eintritt. Es ist unwahrscheinlich, daß

dazu Staubteilchen notwendig sind. [Bei Annahme einer metastabilen Grenze im Sinne von W. Ostwald sind auch solche Fremdkeime unnötig. — Nach den Erfahrungen des Ref. kann man bei Neuentstehung des CaF_2 in Gelatinegallerten leicht zu rhythmischen Fällungen gelangen.]

Teilchen von etwa 2 μ haben die Eigenschaften des natürlichen Flußspats. R. E. Lg.

Tabourg, M. F., und M. Bellot, **Einfluß des Lichtes auf die rhythmische Fällung.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**, 45, 1937.)

Die Ringbildung durch einen $AgNO_3$-Tropfen in einer Agar-Gallerte, die $K_2Cr_2O_7$ gemischt mit KBr enthält (letzteres ist dazu notwendig), wird durch starke Belichtung (namentlich > 4950 Å) begünstigt. R. E. Lg.

Zetzsche, F., und H. Reinhart, **Beitrag zur Reduktion der Humussäuren.** (Brennstoff-Chem. **20**, 84, 1939.)

Diese gelang bei Brenzkatechinhuminsäure, Hymatomelansäure A und Huminsäure A (nicht aber bei künstlicher Kohlehydrathuminsäure und Torfharzsäure, d. h. Hymatomelansäure B). Die drei erstgenannten Huminsäuren scheinen phenolischen Ursprungs zu sein. R. E. Lg.

Jodl, R., **Über Phenolhuminsäuren und natürliche Huminsäuren.** (Brennstoff-Chem. **20**, 87, 1939.)

Ihre Eigenschaften sind nur graduell verschieden. Die Ursache des größeren Reduktionsvermögens und der stärkeren Gerbwirkung der Phenolhuminsäuren ist durch den höheren Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen bedingt. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Houwink, R., und Ph. N. Heinze-Eindhoven (Holland), **Prüfung von Kunstharzen mit dem Plastometer.** (Kunststoffe **28**, 283, 1938.)

Verf. beschreiben ausführlich die Wirkungsweise des Schopper-Plastometers nach Houwink zur Härteprüfung. Der Apparat besteht aus zwei planparallelen Platten, zwischen denen ein zu prüfendes zylinderförmiges Kunstharzprüfstück zusammengedrückt wird. Durch Unterbringung des Apparates in einem Luftofen kann konstante Temperatur gehalten werden, die an den Platten nochmals gemessen wird. Man bestimmt die in einem bestimmten Zeitabschnitt t durch Auflage eines Gewichtes erreichte Zusammendrückhöhe h. Aus der Neigung einer Kurve, die die Abhängigkeit der Höhe h von der Zeit t darstellt, ergibt sich ein Maß für die Polymerisations- bzw. Kondensationsgeschwindigkeit.

Es wird weiterhin ein Gerät zum Weiterpolymerisieren der Kunstharze beschrieben. W. G. Benkendorff.

Komm, E., und G. Wünsche, **Über neuere klinische Untersuchungsmethoden. VI. Spezielle Methoden zur Harnuntersuchung.** (Pharmaz. Zentralhalle **79**, 508, 1938.)

Versetzt man den Harn mit einer Suspension von 10 Proz. Talk, so werden die Harnpigmente darauf adsorbiert. — Aus dem Harn von Ikteruskranken geht Bilirubin in den Chloroformextrakt über. R. E. Lg.

Charin, A. N., P. N. Protassow und I. T. Dejew, **Über die Möglichkeit der Gewinnung von H-Permutiten aus Glaukonitsanden.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **10**, 1871, 1937.)

Zur Darstellung von H-Permutiten aus Glaukonitsand wird dieser nach Entfernung des CaO durch Waschen mit 0,05 n HCl bei 650—750° geglüht. Man erhält Produkte von guter Stabilität und einem Adsorptionsvermögen von 8—9 mg Äquivalenten/100 g Glaukonit. Man kann mit dem so dargestellten Permutit Leitungswasser von 3,2° auf 1° enthärten. H.

Sseliwanow, B. P., und W. M. Scherisman, **Torsionsviskometer für Schlacken.** (Metallurgist [russ. Metallurgija] **12**, 3, 1937.)

Bei 1600—1650° ist zur Bestimmung der Viskosität der Schlacke ein Torsionsviskometer mit zylindrischem Meßkörper geeignet. H.

Borodulin, M. W., und M. L. Tamarkina, **Über die Anwendbarkeit von Silikat und Glyzerin-Bleiglättekitte für chemische Apparaturen unter Druck.** (Chem. Apparatebau [russ.: Chimitscheskoe Maschinostrojenie] **6**, 31, 1937.)

Ein Kitt aus Quarzmehl (gesiebt durch ein 10000-Maschen-Sieb) + 4 Proz. Na_2SiF_6 gemischt mit Wasserglas von 38° Be′, ist widerstandsfähig gegen 1 proz. H_2SO_4, genügend fest und beständig gegen schnelle Temperaturschwankungen zwischen 20 bis 200°. Chemisch und mechanisch genügend beständig ist auch ein Kitt von 100 Teilen PbO, 30 Teilen Quarzmehl und Glyzerin. Beide Kitte lassen sich bei Druckapparaten zur Verfestigung von säurebeständigem keramischem Material verwenden. H.

Bradley jr., C. A., **Die Messung der Oberflächenspannung viskoser Flüssigkeiten.** (J. Amer. ceram. Soc. **21**, 339, 1938.)

Bei Flüssigkeiten, deren Viskosität > 5 Poisen liegt, wird das Blasendruckverfahren dahin abgeändert, daß man den Druck mißt, bei dem die Blase stabil ist. (Dies entspricht dem Vorgang von Parmelee, J. Soc. Glass Technol. **21**, 44, 1937; J. Amer. ceram. Soc. **20**, 224, 1937.) Die Gültigkeit des Verfahrens wird durch Messung der Oberflächenspannung von Lösungen von Kolophonium in Benzylbenzoat bei 25° erwiesen, und zwar bei Viskositäten zwischen 100 und 2500 Poisen; die Werte sind bis auf 1 Proz. genau in Übereinstimmung mit solchen, die sich aus der Aufstieghöhe in Kapillaren ergeben. Das gleiche Verfahren gibt ebenso genaue Werte an geschmolzenen Gläsern des gleichen Zähigkeitsbereiches. Ein Verfahren zur Messung der Oberflächenspannung von geschmolzenem Glas nach dem Grundsatz des ruhenden Tropfens („sessile drops") wird angegeben; es beruht darauf, daß man kleine Glasstückchen auf einem mit Kieselsäurestaub eingebrannten Platinblech aufbringt und erhitzt, bis sich ein Tropfen kleinster und regelmäßiger Form bildet. Pr.

Fabre, M. R., **Über die Anwendung der Elektrodialyse auf toxikologische Untersuchungen.** (J. pharmac. Chim., 8. Reihe, **27**, 467, 1938.)

Die Anordnung des Elektrodialysators ähnelt der von Reiner angegebenen Form: in eine Kristallisierschale von 12 cm ⌀ tauchen zwei konzentrische Glaszylinder von 9 bzw. 6 cm ⌀, die mit Cellophan bespannt sind. — Das Verfahren ist vorzüglich geeignet für die Bestimmung von F′ und von Barbitursäurederivaten wie Veronal und Evipan in Blut und in Organabkochungen. Pr.

Ostroumov, E. A., **Fällung von Nickel- und Kobaltsulfiden im kristallinen Zustand durch H_2S in Gegenwart von Pyridin.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 693, 1938.)

Die kristalline Fällung gelingt in Gegenwart von Pyridin und Pyridin-Hydrochlorid. Eine anschlie-

ßende Bestimmung der II- und I-basischen Metalle ist möglich. Pr.

Ostroumov, E. A., und G. S. Maslenikova, **Trennung von Co und Ni von Mn durch H_2S in einer Pyridin und Pyridin-Hydrochlorid enthaltenden Lösung.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 695, 1938.)

In diesem Falle bleibt Mn in Lösung, während CoS und NiS quantitativ kristallin ausfallen. Pr.

Jenckel, E.-Dahlem, **Physikalisch-chemische Forschung auf dem Kunststoffgebiet.** (Angew. Chem. **51**, 563, 1938.)

Viele Kunststoffe besitzen glasartige Struktur, beispielsweise die Polystyrole. Mit wachsender Kettenlänge verschiebt sich der Einfrierbereich zu höheren Temperaturen. Liegen kurze und lange Ketten zusammen vor, so scheint jede Komponente für sich einzufrieren. Eine indifferente Flüssigkeit wie Paraffinöl senkt die Einfriertemperatur. — Die Viskosität steigt mit wachsender Kettenlänge. Bei einer Mischung langer und kurzer Ketten liegt die Viskositätskurve etwa in der Mitte, ohne eine Verbreiterung aufzuweisen, wie sie sich im Einfrierbereich zeigt. — Gummiartige Elastizität ist an das Vorhandensein langer Ketten gebunden. Eine gewisse Vernetzung der Ketten dürfte nötig sein. — Die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung nimmt etwa exponentiell mit der Temperatur zu. — Die Sprödigkeit ist bei Kunststoffen meist viel geringer als bei Silikatgläsern und liegt relativ tiefer unter der Einfriertemperatur als bei diesen. — Die Eigenschaften der Kunststoffe werden durch eingelagerte Füllmittel stark beeinflußt. Aktive Füllmittel, wie es der Ruß beim Kautschuk ist, sind kaum bisher bekannt. — Über die wirkliche Struktur der festen Kunststoffe im spröden (glasartig festen) Zustand ist nur wenig bekannt. Man kann sich nur Vorstellungen über die intramolekular wirksamen Kräfte bilden. Die Strukturangaben über Thermoplaste gehen meist auf Löslichkeitsuntersuchungen zurück. „Unvernetzte Moleküle lösen sich leicht, schwach vernetzte quellen, stark vernetzte lösen sich überhaupt nicht." Mit der Vernetzung steigt die Viskosität und deren Abhängigkeit von der Spannung (Strukturviskosität); die Festigkeit nimmt zu. Im einzelnen müßten diese physikalischen Verhältnisse an übersichtlichen Modellsubstanzen untersucht werden. Pr.

Mazille, M., **Über eine irreversible und trockene Elektrodialyse des Blutserums.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 379, 1938.)

Selbst bei der Elektrodialyse mit strömendem Wasser läßt sich ein kleiner Rest der Ionen aus dem Serum nicht beseitigen, weil er immer wieder durch die Membranen zurück diffundiert. Die völlige Entsalzung läßt sich nur so bewerkstelligen, daß die zu beseitigenden Ionen, besonders Cl', CO_3'' und Na', von den Elektroden selbst festgehalten werden. Man verwendet dafür als Kathode einen Napf mit Quecksilber, das die Kathodenmembran direkt berührt. Die Anode besteht aus Blei. Entweder bedient man sich nun auf der Anodenseite eines Bleiamalgams innerhalb einer Membran oder eines Streifens aus metallischem Blei, der nach Überziehung mit Kollodium unmittelbar ins Serum eintaucht. Eine vorgängige einfache Dialyse empfiehlt sich.

Im Verlauf des Versuchs scheidet sich das Eiweiß als viskoser gelblicher Körper zunächst ab, der in geringem Maße einen weißen Eiweißkörper enthält, der dem Euglobulin ähnelt und in physiologische Kochsalzlösung leicht hineindiffundiert. Nach einiger Zeit wird das viskose Protein weißlich und körnig. Bei Stromstärken < 2 Milliampere sind die abgeschiedenen Eiweißkörper nicht denaturiert. Sie lösen sich wieder in einer isotonischen Flüssigkeit und behalten ihre immunologischen Eigenschaften bei.

(Anm. d. Ref.: Die Verwendung eines unedlen und noch dazu giftigen Anodenmaterials wie Pb erscheint doch sehr bedenklich, da es ja auch Anionen gibt, die mit Pb lösliche Salze bilden. Grade für die Elektrodialyse biologischer Objekte sollte man doch nur Platin oder Kohle verwenden.) Pr.

Clarke, B. L., und H. W. Hermance-New York, **Papier als Medium für analytische Reaktionen. Ein Verfahren zur Verwertung von Reagenspapieren für große Mengen flüssiger Lösungen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 591, 1938.)

Gut zubereitete Reagenspapiere, die z. B. mit einer schwer löslichen Verbindung wie CdS gleichmäßig imprägniert sind, können in einer Flanschverbindung randdicht und fest eingespannt werden. Die Prüflösung befindet sich in einer am Flansch angeschlossenen Bürette mit aufgesetztem Vorratsgefäß. Kolorimetrische Vergleiche mit Standardpräparaten aus gepreßtem Leuzit sind möglich. Genaue Anweisungen für die Bereitung der Reagenspapiere und für den Farbtiefenvergleich werden gemacht und am Beispiel der Reaktion

$$CdS + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows CuS + Cd^{\cdot\cdot}$$

erläutert. Apparate zur Weiteruntersuchung der Papiertüpfelproben mit flüssigen Reagenzien, zur Mikroveraschung und zur elektrolytischen Reduktion werden beschrieben. Pr.

Laatsch, W., **Der Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen.** (Angew. Chem. **51**, 584, 1938.)

Zur Bodenuntersuchung dient die Apparatur von P. Köttgen (Z. Pflanzenern. A **29**, 275, 1933; Ref. Kolloid-Z. **67**, 239, 1934) nach der Methode der Elektroultrafiltration. Der Stromverlauf und die chemische Analyse der Ultrafiltrate geben Aufschluß über die elektrodialysierbaren Basen. Die Kationensorptionskapazität (T-Wert) wird durch Ausschütteln von Proben des elektrodialysierten Materials mit K_2SO_4 von verschiedenem p_H bestimmt. Die amphoteren Eigenschaften der Sorptionskomplexe findet man durch Ausdehnung der elektrometrischen Titration, die man für den T-Wert vornimmt, nach der „sauren" Seite hin. Das Basensättigungsverhältnis (S-Wert) ist das prozentuale Verhältnis der elektrodialysierbaren Basen zum T-Wert. Über die Verwitterungsgeschwindigkeit im ungesättigten Zustand erhält man durch ein Weitertreiben der Elektroultrafiltration über den normalen Bereich mit konstanter Stromstärke hinaus; man wiederholt dann die Elektrodialyse mehrfach nach jeweils mehrtägigen Pausen, während welcher die Bodenproben in destilliertem Wasser belassen werden. Pr.

Rosenberg, P., **Verfahren zur Verminderung des Klebens von Quecksilber in Kapillaren.** (Rev. Sci. Instr. **9**, 258, 1938.)

Die Kapillaren werden dazu im Innern mit einem Schleifmittel leicht aufgerauht. R. E. Lg.

Tiede, E., **Adsorption bei der präparativen Phosphoreszenzchemie. I.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 586, 1938.)

Nach Art der Chromatographie wird die Adsorption von Verunreinigungen in Zn-Salzlösungen (besonders Fe und Cu) benutzt zur Herstellung von sehr reinem ZnS. R. E. Lg.

Signer, R., und Ch. Sandron, **Über eine Deformation gelöster Polystyrolmolekeln beim Strömen.** (Helv. chim. Acta **19**, 1324, 1936.)

Bestätigung des Befundes von de Boer (1936), daß Makromoleküle unter dem Einfluß dieser mechanischen Belastung in die Länge gereckt werden können, so daß dadurch der Orientierungsgrad ansteigt. R. E. Lg.

Burstin, H., **Neuere physikalisch-chemische Anschauungen auf dem Gebiete der Lagerschmierung.** (Petroleum **34**, Nr. 23, 1938.)

Die Benetzungsmethode der Bataaf'schen Petroleum Mij. zur Bestimmung der Schmierfähigkeit von Ölen beruht darauf, daß das in Benzol gelöste Öl mit einer bestimmten Menge Eisenpulver gemischt wird. Je nach der Adhäsionskraft des Öles wird ein bestimmter Teil der Eisenkörner mit Öl umhüllt und so vor dem Angriff der nachfolgenden verdünnten H_2SO_4 geschützt. Die ungeschützten Körner lösen sich. Das gebildete $FeSO_4$ wird titrimetrisch bestimmt. — Mischungen des Öls mit kleinen Mengen polarer Körper vermehren die Anzahl der benetzten Körner. Das steht in guter Übereinstimmung mit der Verbesserung der Schmierfähigkeit.

Außerdem sind einige Apparaturen zur Messung der Schmierfähigkeit beschrieben. R. E. Lg.

Waksman, S. A., und T. C. Cordon, **Untersuchungen über die Zersetzung von isoliertem Lignin und über den Einfluß von Lignin auf die Zersetzung der Zellulose.** (Soil Sci. **45**, 199, 1938.)

Wenn Lignin die Zellulose der Pflanzenreste im Boden vor dem Angriff saprophytischer Mikroorganismen schützt, so muß eine Verbindung von Lignin und Zellulose vorliegen. Freies Lignin wirkt nicht so. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Keppeler, G., und G. Aurich, **Zur Kenntnis der Tonmineralien und ihrer Wasserbindung im Rohton und im Scherben (B. 89).** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 71, 93 und 109, 1939.)

Bei 6 Tage dauernder Erhitzung auf 410° erfolgte der Hauptaustritt des Konstitutionswassers bei Kaolin, Halloysit, Bentonit und Glimmer.

Mit Natron oder Kalk versetzter Kaolin wurde geglüht und röntgenographisch die Wasseraufnahmefähigkeit und Quellung bei einer Bewässerung untersucht. Die Quellung des Na-Präparates ist bedingt durch die Wasseraufnahme des permutoidischen NaAl-Silikats. Bei genügendem Kalkzusatz zeigt das Ca-Präparat keine Quellung, da die gebildeten Al-Silikate größtenteils wasserbeständig sind. R. E. Lg.

Grimm, H. G., Cl. Peters und H. Wolff, **Über neuartige Mischkristalle. IV.** (Z. anorg. allg. Chem. **236**, 57, 1938.)

In $BaSO_4$ lassen sich bis zu 60 Mol-Proz. des isomorphen $KMnO_4$ einbauen. Bei den anderen Permanganaten wird der Einbau in $BaSO_4$, ferner in analoge unlösliche Sulfate, Selenate und Chromate um so schlechter, je mehr die Gitterabstände voneinander abweichen. R. E. Lg.

Schultze, K., **Über die Entstehung der Eis- und Salz-Ausblühungen.** (Meteorolog. Z. **54**, 423, 1937.)

Die Deutung, welche F. Rossmann 1937 einem Vorkommen von Stengeleis gegeben hat, kann nicht stimmen. Es handelte sich um unzählige dünne Säulchen, die sich bis zu 10 cm Höhe unter einer 3 mm dicken, mit Bodenkrumen verbackenen Eisplatte befanden. Wie Le Conte schon 1850 annahm, liegt hier eine kapillare Wasserbewegung vor und nicht ein Herausgepreßtwerden des Wassers durch überlastenden Druck, wie es Rossmann meint. Auch die Preßdrucktheorie für Salze, die R. Schmidt mit an sich sehr guten Versuchen zu stützen suchte, hat sich nicht halten können.

Schultze verweist auf seine Schrift „Das Ausblühen der Salze" (Dresden 1936 bei Steinkopff). Es ist ein Ineinandergreifen mehrerer, einander entgegengesetzter Vorgänge. So wandert der kapillare Flüssigkeitsstrom der Salzlösung infolge der Verdunstung des Lösemittels zur Oberfläche, während der Diffusionsstrom die sich hierbei ergebende Konzentrationszunahme durch Abziehen der Salze nach dem weniger konzentrierten Teil der Lösung im Innern des porösen Untergrundes wieder abbaut. Je nach dem Anteil an Kapillarität und Diffusion, die von der Schnelligkeit der Verdunstung, vom Gehalt des Bodens an Kolloiden u. a. abhängt, kann man Ausblühungen in Form von Kristallfasern oder von Krusten aller Art erhalten oder auch die Ausblühung ganz verhindern. R. E. Lg.

Popow, V. P., **Der Einfluß täglicher Zufuhr von Stickstoff und Phosphor auf die Anhäufung hydrophiler Kolloide in der Zuckerrübe.** (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. **17**, 63, 1937.)

Der Kolloidalitätskoeffizient von Zuckerrüben hängt von der Häufigkeit der Zufuhr und der Höhe der Nährstoffgaben ab. Je häufiger N und P zugeführt werden und je größer die Konzentrationen sind, um so höher ist die Kolloidalität der Rübe. Mit zunehmenden N-Gaben nimmt die Viskosität des Saftes ab, mit zunehmenden P-Gaben nimmt die Viskosität zu. H.

Popow, V. P., **Die kolloidchemische Zusammensetzung der Zuckerrübe in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Zufuhr von Nährstoffen.** (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. **17**, 65, 1937.)

Führt man die Nährstoffe (N, P, K) während der richtigen Phase der Entwicklung zu, so erhält man eine hochgradige Rübe mit einem Minimum an hydrophilen Kolloiden und löslichem Stickstoff. Führt man einen Teil der Nährstoffe während der Vegetationsperiode zu, so erreicht man eine bessere Ausnützung des Nährstoffgehaltes der Böden und eine höhere Rübenernte. H.

Beljankin, D. S., und W. P. Iwanowa, **Über die Umwandlungen des Kaolins beim Erhitzen.** (W. S. Wernadski-Festschrift [russ.: Akademiku W. J. Wernadskomu k Pjastidessjatiletu nantschnoi Dejatelnosli] **1**, 555.)

Kaolin erleidet beim Erhitzen zwei einander folgende Umwandlungen: a) eine endothermische zwischen 500—550°; b) eine exothermische zwischen 950—1000°. Die erste Umwandlung entspricht einer Entwässerung des Kaolins und völligem Zerfall in ein disperses Gemisch von $Al_2O_3\,n \cdot SiO_2$. Die zweite Umwandlung entspricht entweder einer Verbindung disperser Al_2O_3 und SiO_2 zu Sillimanit mit einer Abscheidung von SiO_2. H.

Engel, A. L., **Anfärbeverfahren zur Unterscheidung von Feldspat und Quarz.** (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines Rep. Invest. **3370**, 69, 1938.)

Bei Flotationsversuchen kann die Anfärbung von Feldspat durch Safranin O verwertet werden. Quarz bleibt ungefärbt. R. E. Lg.

Fricke, R., W. Dürr und E. Gwinner, **Eine thermochemische und röntgenographische Erfassung des Hedvall-Effektes.** (Naturwiss. **26**, 500, 1938.)

Die Steigerung der Reaktionsfähigkeit während der Überschreitung der allotropen Umwandlungspunkte wurde an Mischungen von aktivem ZnO und $Fe(OH)_3$ untersucht. Die Änderungen der Lösungswärme, die sich bei steigender Temperatur zeigen, hängen damit zusammen, daß sich zuerst die Gitter der Oxyde vollkommener ausbilden. Bei Beginn der Spinellbildung sind die Gitter noch sehr gestört. R. E. Lg.

Hirsh, F. R., **Die Beilby-Schicht auf schwach geschliffenen Quarzkristallen.** (Bull. Amer. physic. Soc. **13**, 9, 1938.)

Die glasähnliche Oberflächenschicht, welche nach Beilby beim Polieren entstehen soll, läßt sich durch Oberflächenreflexion nachweisen. Sie verschwindet bei leichtem Anätzen mit H_2F_2. R. E. Lg.

Dorsey, N. E., **Unterkühlung und Gefrieren von Wasser.** (J. Res. nat. Bur. Standards **20**, 799, 1938.)

Die verschieden große Unterkühlbarkeit verschiedener Wasserproben ist bedingt durch verschiedenen Staubgehalt. Bei Wasser, das längere Zeit gestanden hat, kann der „spezifische Gefrierpunkt" am Boden und an der Oberfläche verschieden sein. Durch vorausgegangenes Erhitzen kann der spezifische Gefrierpunkt für längere Zeit herabgesetzt sein. R. E. Lg.

Hammer, C., **Untersuchungen der Kristallkeime.** (Ann. Physik [5] **33**, 445, 1938.)

Die Untersuchungen über die Beziehung der Keimanzahl zu Grad und Dauer der Unterkühlung von Piperonal, Thymol, Benzophenon und Salol lassen das Zustreben zu einem Grenzwert erkennen. Es wird vermutet, daß die Ultrakeime artfremde Stoffe sind, welche mit einer dünnen Kristallgitterschicht umgeben sind. Letztere lasse sich erst beim längeren Erhitzen zerstören. R. E. Lg.

Baier, C. R., **Die Bedeutung der Bakterien für die Bildung oxydischer Eisen- und Manganerze.** (Geol. Meere Binnengewässer **1**, 325, 1937.)

Eine scharfe Abgrenzung der bakteriellen Niederschlagsbildung von der rein anorganischen ist nicht möglich. Letztere ist besonders dann von der bakteriellen nicht zu unterscheiden, wenn die Bakterien morphologisch nicht charakterisiert sind. Bisher ist kein Fall sichergestellt, in dem eine Erzlagerstätte der geologischen Vorzeit bakteriell entstanden sei. R. E. Lg.

Ruess, J., **Neue Experimentaluntersuchungen über die aufteilende Wirkung des Frostes auf Tonsuspensionen.** (Bodenk. Pflanzenernähr. **8**, 152, 1938.)

Der Aufteilung geht eine Aggregation vorher. Bei einem SiO_2-reichen, wenig plastischen Glashefenton wurde die stärkste Aufteilung bei —18° C erreicht. Bei einem fetten, kolloidreichen plastischen Ton waren —190° C nötig. R. E. Lg.

Schoep, A., und L. de Leenheer, **Was ist der Gummit?** (Bull. Soc. belge Géol. **46**, 309, 1936.)

Röntgenaufnahmen deuten darauf hin, daß der Gummit die kolloide Form des Uranminerals Curit ist. R. E. Lg.

Chudoba, K., **Zur „grünen" Farbe des Zirkons.** (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **40**, 410, 1937.)

Das kristalline $ZrSiO_4$ der blauen und gelben Zirkone ist in den grünen teilweise in amorphe SiO_2 und in teilweise kristallines, teilweise amorphes ZrO_2 zerfallen. Deshalb sind die grünen Steine weniger dicht. R. E. Lg.

Stoicovici, E., und S. v. Gliszcynski, **Über sphäroidischen Flußspat von Ivigtut.** (Zbl. Mineral. Geol. Paläont. Abt. A **1938**, 113.)

Die sphäroidische Struktur wird gedeutet durch Rekristallisation aus einem Gel. R. E. Lg.

Gabran, O., **Verfahren zur Abscheidung von Aerosolen aus Schnee und Hagel.** (Meteorolog. Z. **55**, 112, 1938.)

Der frisch gefallene Schnee wird mit Petroleum von unter 0° C begossen. Die Staubteilchen sammeln sich nach dem Tauen an der Grenzfläche Wasser und Petroleum. R. E. Lg.

Flores, G., **Die Entstehung der vulkanischen und meteoritischen Pisolithe.** (Riv. Fisic. Mat. Sci. natur. [2] **12**, 400, 1938.)

Annahme, daß diese Art von Erbsenstein dadurch entstand, daß das bei einer Eruption feinst verteilte Gestein durch Regentropfen zusammengeballt wurde. Wahrscheinlich wird der Einfluß elektrischer Entladungen hinzukommen müssen. [Eine natürliche Entstaubungsanlage.] R. E. Lg.

Yamamoto, T., **Der Einfluß von Kationen in wässerigen Lösungen auf das Wachstum von Kristallen.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res., Tokyo **35**, 289, 1939.)

Bei geringer Übersättigung können sich klare Einkristalle aus den hier benutzten Alkalisalzen bilden: Bei höherer Übersättigung bilden sich dagegen an den Ecken und Kanten des Kristalls neue Keime. — Die zugefügten Kationen wirken auch dadurch auf die Kristallform, daß sie den Übersättigungsgrad des Alkalisalzes beeinflussen. Die höchste erreichte Übersättigung bei reinem KCl war 21,4 Proz. Bei Gegenwart von Spuren von Pb-Salzen stieg sie auf 33,7 Proz. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Drawert, H., und S. Strugger, **Zur Frage der Methylenblauspeicherung in Pflanzenzellen I.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **56**, 43, 1938.)

Qualitativ stimmen Aufnahme, Speicherung und Verteilung des Methylenblau in Abhängigkeit von der C_H des Mediums mit jenen von Neutralrot überein (Strugger, s. Kolloid-Z. **75**, 251); in quantitativer Hinsicht aber gibt es Unterschiede: Umschlag der Vakuolen- zur Membranfärbung viel weiter im Alkalischen (p_H 11—11,5 bei ruhenden, 9—10 bei angetriebenen Zwiebeln von *Allium*). Auch die Beeinflussung der Farbstoffverteilung durch Puffergemische stimmt überein, obschon — infolge anderer Dissoziationsverhältnisse des Methylenblau — die Umfärbung Vakuole zu Membran langsamer verläuft. —r.

Drawert, H., **Beiträge zur Entstehung der Vakuolenkontraktion nach Vitalfärbung mit Neutralrot.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **56**, 123, 1938.)

Wenn bei Zwiebelschalenepidermiszellen von *Allium* mit violett-rot gefärbtem Zellsaft, die sonst durch schwach alkalische Neutralrotlösung zu bewirkende Vakuolenkontraktion ausbleibt, aber bei Wundreiz doch eintritt, so beweisen diese Befunde trotz Borriss' anderer Meinung (s. Kolloid-Z. **83**, 110) nichts gegen die Annahme des Verf. von der Abhängigkeit der Erscheinung von der Zellsaftazidität, zumal aus Borriss' Angaben mit Wahr-

scheinlichkeit eine Wundschädigung der Zellen zu entnehmen ist. —r.

Mosebach, G., **Über den Einfluß des Lichts auf die Polarisierung des befruchteten Eies von Cystosira barbata Ag.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **56**, 210, 1938.)

Bei einseitiger Weiß-Durchleuchtung (über 1,3 bis 2,3 visuelle Meterkerzen) zeigen die Keimungsrichtungen stets eine Streuung; die Strahlen von Infrarot bis Gelb sind in den angewandten Intensitäten unwirksam, vielmehr beginnt eine Polarisierung erst im Blaugrün und reicht bis ins Ultraviolette. —r.

Hopkins, D. L., **Vakuolen und Vakuolentätigkeit bei der marinen Amöbe Flabellula mira Schaeffer und die Natur des Neutralrotsystems bei Protozoen.** (Biodyn., 1938, 34.)

Bei dem nur Nahrungs- und Ausscheidungsnicht aber kontraktile Vakuolen führenden Objekt ist außerhalb des Vakuolensystems keine mit Mitochondrien oder Golgikörpern vergleichbare Struktur vorhanden, höchstens zeichnet sich das Neutralrotsystem wegen seiner starken Speicherung aus. In sich vergrößernden Vakuolen verdaute Nahrung diffundiert zugleich mit Neutralrot und Nilblausulfat in das Protoplasma; Wasser und mit Janusgrün färbbare Nahrungsreste werden ausgeschieden. Die kleinen, sauer reagierenden Vakuolen werden unter Größenzunahme alkalisch und stärker permeabel. Neutralrot und Janusgrün treten in die Zelle immer, Nilblausulfat nur bei Nahrungsaufnahme ein. Neutralfette sind außerhalb der Nahrungsvakuolen niemals gefunden worden. r.—

Pfeiffer, H. H., **Doppelbrechungsmessungen und Strukturveränderungen an mitotischen Spindeln nach Zentrifugalbeschleunigungen.** (Biodyn., 1938, 35.)

Durch schwaches Zentrifugieren in der Fortsetzung der Teilung nicht behinderte *Rhynchelmis*-Eier zeigen positiv zu ihrer Längsachse doppelbrechende Spindeln, wobei die Doppelbrechungsintensität innerhalb enger Grenzen mit der Zentrifugalbeschleunigung wächst. Weitere Veränderungen der Doppelbrechung der örtlich verlagerten Spindeln, die von geloider Natur und auch mechanisch anisotrop sind, werden als Störungen des Wassergleichgewichts, durch welche schließlich die Mitose sistiert wird, gedeutet. —r.

Buy, H. G. du, und R. A. Olson, **Protoplasmatische Strömung und Dynamik des Transports durch lebende Zellen.** (Biodyn., 1938, 36.)

Der Vergleich der Plasmabewegungs- und Wachstumsreaktionen, der Transport- und Krümmungsbewegungen bei bestimmten Potentialen zugeführter elektrischer Ströme ergibt bei der Haferkoleoptile die Mitwirkung der Plasmaströmung beim Wuchsstofftransport. Durch die elektrischen Ströme soll die Zusammensetzung der Zellwand und damit auch die Wuchsstoffdiffusion durch die Querwand verändert werden. —r.

Münch, E., **Statik und Dynamik des schraubigen Baues der Zellwand, besonders des Druck- und Zugholzes.** (Flora **32**, 357, 1938.)

Die äußeren flach und inneren steil geschraubten Wandschichten von Holzfasern und Tracheiden werden mit den Havers'schen Lamellensystemen des Knochens verglichen und Gebhardt's Ansicht über die Funktion dieser Systeme auf jene übertragen. Die Druckfestigkeit in der Faserrichtung ist also von der hohen Zugfestigkeit der Außenschicht (Zellulose) abhängig, und die Zugbeanspruchung ruft infolge Querdruckes auf benachbarte Fibrillen ähnlich wie an einem gedrehten Seile eine verstärkte Kohäsionsfestigkeit hervor. Aus diesen (statischen) Betrachtungen werden hier allerlei Baueigentümlichkeiten der Druck- und Zugholzelemente verständlich gemacht. — Weiter sollen (dynamisch) Druckkräfte durch Einlagerung neuer Fibrillen an inneren Wandschichten und Zugkräfte durch Verquellen innerer Zugfaserschichten auch bei tropistischen Aufkrümmungen von Ästen wirksam werden (Vergleich mit der Faserverkürzung bei Merzerisierung von Textilfasern). [Es wird also unter Ausschaltung der Leistungen des lebenden Protoplasmas dem ausdifferenzierten Druck- und Zugholze das Vermögen zu aktiven Größenveränderungen zugeschrieben. Von den Kambiumzellen werden die erforderlichen Kräfte nicht erwartet, weil nur der osmotische, nicht — wie eigentlich an solchen vakuolenfreien Zellen richtiger — der Quellungsdruck beachtet wird. Ohne Frage sind aber die Ableitungen auch bei solcher Abwandlung der Problemlösung von größtem Werte.] —r.

Lepow, S. S., **Einige Reaktionen von Schleimpilzprotoplasma auf gewisse Alkaloide und Schneckengifte.** (Protoplasma **31**, 161, 1938.)

Auf Physarum polycephalum sind angewandt worden: Kokain-, Quinin-, Ephidrin- oder Epinephrinchlorid, Quinin-, Atropin-, Morphin- oder Strychninsulfat oder Gifte von Bothrops oder Crotalus; mikrurgische Versuche gehen nebenher. Die Strömungsbewegung wird gehemmt bis fast immer zum Stillstand; verbreitet sind neben der in verschiedener Art auftretenden Synärese gewisse Quellungen und Trennungen in einen koagulierten (hier Viskosität nachweislich erhöht) und einen durchsichtigen, flüssigen Anteil (hier Brown'sche Bewegung). Verfärbungen des natürlichen Indikators weisen auf eine Ansäuerung hin. Elastizität, Dehnbarkeit und Klebrigkeit nehmen zu. Der Grad der Giftigkeit hängt nicht vom Molekulargewicht der Stoffe, vielleicht vom Dissoziationsgrade, vor allem aber von Oberflächen- und Adsorptionsveränderungen ab. — Auffassung des untersuchten Protoplasmas als aufgebaut aus gelbildender Phase (fadenförmiger Struktur) in wässerigem Dispersionsmedium. —r.

Degkwitz jun., R., **Myelinfiguren und die bei ihrer Entstehung auftretenden Drucke.** (Protoplasma **31**, 180, 1938.)

Nach Ergebnissen aus Hamburger Dissertationen von A. Jaeckle, M. Rappoport und A. H. Müller aus 1936 und 1937 kann Lezithin schon in wässerigen Medien Myelinfiguren bilden (Hemmung durch mehrwertige Kationen, hydrophile Eiweiße bzw. Kohlenhydrate, zunehmende Besetzung der Doppelbindungen durch Br oder Cl); aus organischen Medien entstehen die Bildungen nur bei Zutritt einer wässerigen Phase. Das hydrophobe Cholesterin ergibt sie dagegen unter folgenden Bedingungen: grob suspendiert in Wasser bei Vorkommen stark polar gebauter hydrophiler Kolloide; aus polar gebautem organischem Lösungsmittel (ohne Doppelbindungen) in Kontakt mit wässeriger Phase (Förderung durch mehrwertige Kationen, wasserlösliche Eiweiße, höhere Kohlenhydrate); aus apolarem organischem Mittel in Kontakt mit wässeriger Phase, die stark polare hydrophile Kolloide enthält (dann gefördert durch hohe Cholesterinkonzentration). —

Bei der Wasseraufnahme entwickelt das quellungsfähige Lezithin einen sehr viel höheren Druck als das quellungsunfähige Cholesterin (ob die Differenz durch Hinzutreten eines Quellungsdruckes hervorgerufen wird, ist aber noch nicht untersucht). —r.

Umrath, K., **Über das elektrische Potential und über Aktionsströme von Valonia macrophysa.** (Protoplasmas **31**, 184, 1938.)

Das Protoplasma wird gegen Seewasser zu —20 bis 50 MV gefunden, der Zellsaft zu etwa +8 (wahrscheinlich das Potential des ersteren gegen Zellsaft nur stärker negativ); gegen K-reiches Medium ist auch das Plasmapotential sehr vermindert (dann wohl das Potential Medium/Zellsaft zunehmend wirksam). — Der Aktionsstrom reduziert beide, getrennt beobachteten Potentiale. —r.

Lepeschkin, W. W., **Untersuchungen über thermo- und photochemische Prozesse beim Absterben der Zellen V.** (Protoplasma **31**, 221, 1938.)

Mittels der bisherigen Methodik (s. Kolloid-Z. **80**, 372; **82**, 116, 232; **84**, 113) wird als Todeswärme des Muskelgewebes (Rind) — hauptsächlich wohl die der Muskelfibrillen — 0,89 g Kal/g Trockensubstanz, als Beschädigungswärme (nach Gefrieren und Auftauen) rund 0,3 g Kal gefunden. —r.

Herčík, F., **Über morphologische Veränderungen in Allium-Zellen nach α-Bestrahlung.** (Protoplasma **31**, 228, 1938).

Subletal oder letal bestrahlte Epidermis wird 24 Stunden später kurz mit Erythrosin 1‰ angefärbt; dabei ergeben sich 2 Beschädigungsgrade als schnell feststellbare Bestrahlungsreaktionen (I. durchgefärbte Kerne, Plasma heller und mit Brown'scher Bewegung; II. Kerne dunkel, pyknotisch und meistens nach innen verlagert, Plasma dunkelrot und fein koaguliert respektiv mit dem ganzen Protoplasten kollabiert). —r.

Vieuchange, J., und M. Païc, **Die Wirkung der Ultrazentrifugierung auf die neutralisierenden Antikörper der Antivakzine-Immunsera.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1330, 1938.)

Die neutralisierenden Antikörper eines Antivakzine-Immunserums nehmen während der Ultrazentrifugierung ab. Sie werden dabei aber nicht zerstört, sondern finden sich im Bodensatz wieder. P. M.

Dervichian, D. G., und M. Macheboeuf, **Über das Bestehen einer monomolekularen Schicht lipoider Substanzen an der Oberfläche der roten Blutkörperchen.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1511, 1938.)

Extrahiert man aus den Erythrozyten des Hundes, des Hammels und der Ziege die Lipoide und berechnet die von der einem einzelnen Erythrozyten zukommenden Lipoidmenge in monomolekulärer Schicht eingenommene Fläche, so entspricht diese innerhalb der Grenzen der methodischen Fehler der Oberfläche des Blutkörperchens. Das trifft für alle drei untersuchten Tierarten zu, obwohl die Oberflächen ihrer Erythrozyten im Verhältnis von 1 (Ziege) : 1,5 (Hammel) : 4 (Hund) stehen. P. M.

Luyet, B., und G. Thoennes, **Nachweis der isotropen Eigenschaften der bei der Temperatur der flüssigen Luft verglasten Zellmassen.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 2002, 1938.)

Wässerige Kolloidlösungen können bei — 195° in glasigem Zustand, d. h. ohne Auskristallisieren des Wassers erhalten werden, und Pflanzenzellen können ebenfalls dieser Temperatur ausgesetzt werden, ohne beim Wiedererwärmen die Fähigkeit zur Plasmolyse zu verlieren, wenn man sie nur genügend rasch die Temperaturen zwischen 0° und —15° durchlaufen läßt, bei denen die Kristallisation eintreten würde. Zwischen gekreuzten Nikols zeigen solche auf — 195° abgekühlten Zellen Isotropie wie ein Glas. Die „Verglasung" durch plötzliche starke Abkühlung schädigt die für die Lebensphänomene notwendige Anordnung der Moleküle nicht, während die durch langsames Abkühlen bewirkte Kristallisation sie zerstört. P. M.

Loiseleur, J., **Über die Veränderungen der Viskosität des Antischlangengiftserums in Gegenwart seines Antigens.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 186, 1938.)

Zusatz von Schlangengift zu seinem Antiserum vermehrt dessen Viskosität wesentlich [ebenso wie, was Verf. nicht erwähnt, Zusatz eines Toxins zu seinem antitoxischen Serum (Lecomte du Nouy und Mitarbeiter) oder eines beliebigen Antigens zum Serum eines dagegen sensibilisierten Tieres (Lumière und P. Meyer) (vergl. Referate in früheren Bänden!)]. Bei dem der Sättigung des Antiserums entsprechenden Mischungsverhältnis geht die Viskosität des Gemisches durch ein Maximum, um bei höheren Giftkonzentrationen wieder abzusinken. P. M.

Achard, G., **Über den rechnerischen Ausdruck der Leitfähigkeitskurven von Blutkörperchensuspensionen als Funktion der Zahl dispergierter Elemente und des p_H.** (Arch. Physique biol. **14**, 107, 1937.)

Zwischen der Blutkörperchenzahl N, dem p_H und der Leitfähigkeit λ von Erythrozytenaufschwemmungen besteht folgende Beziehung:

$$N = K - a \cdot \log \frac{\lambda - \lambda_0}{B - \lambda_0},$$

in der K, a, λ_0 und B vom p_H abhängige Parameter darstellen. P. M.

Vlès, F., und E. Heintz, **Über die Konstruktion des Infrarotspektrums eines Eiweißkörpers durch Summierung der ihn zusammensetzenden Aminosäuren.** (Arch. Physique biol. **14**, 108, 1937.)

Die Übereinstimmung des Infrarotspektrums des Serumalbumins mit der durch Kombination der Spektren seiner 7 hauptsächlichsten Aminosäuren erhaltenen Kurve ist sehr zufriedenstellend, obwohl diese Aminosäuren nur 62Proz. des Gewichtes dieses Eiweißkörpers darstellen. P. M.

Vlès, F., A. Ugo, J. Boy, S. Bessières-Kreimer und T. Tatar, **Untersuchungen über die physikochemischen Eigenschaften der Gewebe im Zusammenhang mit dem normalen oder krankhaften Zustand des Organismus. 2. Reihe. I. Beziehungen zwischen den isoelektrischen Punkten der Muskeln und der Virulenz bakterieller Infektionen.** (Arch. Physique biol. **14**, 113, 1937.)

Während des Bestehens von Terpentinabszessen ist bei Mäusen der isoelektrische Punkt A des Muskelbreis, der normalerweise zwischen p_H 6 und p_H 7 liegt, zunächst erheblich (bis zu p_H 4,5) gesenkt, um nach 6 Tagen wieder anzusteigen und nach etwa 20 Tagen Werte von p_H 8 zu erreichen; nach 28 Tagen kehrt er wieder zur Norm zurück. Infektionsversuche mit Rotlauf zeigen, daß die Empfänglichkeit der Tiere während der Senkung des isoelektrischen Punktes abgeschwächt, während seiner Erhöhung hingegen vermehrt ist. P. M.

Heintz, E., **Beitrag zum Studium des Infrarotspektrums der Eiweißkörper.** (Arch. Physique biol. **14**, 131, 1937.)

Verf. beschreibt zunächst ausführlich die zur Aufnahme der Infrarotabsorptionsspektren dienende Versuchsanordnung und die Spektren einer Reihe von Eiweißkörpern (Serumalbumin, Exzelsin, Edestin, Gelatine, Kasein, Oxyhämoglobin), mehrerer Polypeptide, zahlreicher Aminosäuren und einiger anderer Substanzen (Diketopiperazin, Hämatin, Pyroglutaminsäure, Hydroxylamin, Hydrazin, Cholesterin, Dinitrokresol). Es gelingt, die Infrarotspektralstruktur der Eiweißkörper auf die ihrer Aminosäuren zurückzuführen. Zwischen den Linien der Spektren und den physikochemischen Eigenschaften der untersuchten Körper bestehen enge Beziehungen. Insbesondere ist die Übereinstimmung zwischen den nach der Vlès'schen Formel

$$\lambda = \frac{21{,}2}{p_K}$$

berechneten und den gemessenen Absorptionslinien vollständig. P. M.

Seastone, C. V., Princeton, N. J., **Messungen von Oberflächenfilmen gebildet durch Hämozyanin, Tabak-Mosaik-Virus, Vaccinia und Bacterium Gallinarum.** (J. gen. Physiol. **21**, 621, 1938.)

Nach der Langmuir'schen Methode werden Messungen der Ausbreitung von Oberflächenfilmen bei verschiedenen p_H-Werten bei einigen Proteinen, wie Ovalbumin, Pepsin, Tabak-Mosaik-Virus, Vaccinia, bei einer Suspension von Bacterium Gallinarum sowie bei Hämozyanin durchgeführt. Die maximale Ausbreitung wurde bei p_H 1 und beim isoelektrischen Punkt gefunden. Eine Ausnahme bilden Hämozyanin und Vaccinia, die bei ihrem isoelektrischen Punkt keine Ausbreitung zeigen, aber unterhalb p_H 3,3 eine deutliche Ausbreitung aufweisen. Es werden ferner die mögliche Beziehung zwischen Molekulargewicht und Oberflächenfilmen sowie die Orientierung von Tabak-Mosaik-Virus in Oberflächenfilmen diskutiert.

W. G. Benkendorff.

Hasebroek, K., **Physikalische Chemie und peripherer Blutkreislauf.** (Arch. Kreislaufforschg **2**, 28, 1937.)

Weitere Verfechtung des Satzes, daß die periphere Schleusenmechanik (durch temporäres Öffnen und Schließen von Kapillaren) unterstützt wird durch Eigentriebkräfte in den Kapillarwänden. Beobachtungen an der Nierendurchblutung sprechen hierfür. Es wird dabei hauptsächlich auf H. Schades kolloidchemischen Vorstellungen aufgebaut.

Von den größeren Arteriolen des Menschen hat Hürtle angenommen, daß die Elastizität der Gefäße kreislaufmotorische Kräfte entfaltet, die an eine peristaltische Strömungsförderung denken lassen.

R. E. Lg.

Künkele, **Blutgruppenuntersuchungen bei Speichelresten aufgeklebter Briefmarken.** (Angew. Chem. **52**, 80, 1939.)

Das für die Kriminalisten wichtige Verfahren ist möglich. R. E. Lg.

Landsteiner, K., L. G. Longsworth und J. van der Scheer, **Elektrophoreseversuche mit Eialbuminen und Hämoglobinen.** (Science [New York] [N. S.] **88**, 83, 1938.)

Bei der Elektrophorese zeigen verschiedene Eialbumine so geringe Unterschiede, daß angenommen werden muß, der Gehalt an sauren und basischen Gruppen müsse sehr ähnlich sein. Die deutlichen serologischen Unterschiede müssen also auf anderes zurückgeführt werden. Das gleiche gilt für die Hämoglobine verschiedener Tierarten. R. E. Lg.

Sakurada, J., und K. Hutino, **Gitterausweitung der Hydratzellulose durch adsorptive Bindung von Wasser.** (Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. **34**, 1164, 1938.)

Die Röntgenographie zeigt, daß das Gitter der gewöhnlichen lufttrocknen Hydratzellulose durch scharfe Trocknung etwas geändert wird. Nach der Wiederdurchfeuchtung zeigt sich wieder das alte Diagramm. Diese Gitteränderung ist also reversibel.

Die Gitterkonstanten der scharf getrockneten Hydratzellulose stimmen überein mit denen von R. Andress, während die der gewöhnlichen lufttrocknen mit denen von K. H. Meyer und H. Mark fast übereinstimmen.

Durch adsorptive Bindung von Wasser wird die (101)-Ebene der Hydratzellulose um 0,3 Å ausgeweitet. Das Volumen des Elementarkörpers nimmt etwa 4 Proz. zu. Andere Ebenen erleiden fast keine Veränderung. R. E. Lg.

Wrinch, D. M., **Über die Struktur des Pepsins.** (Philos. Mag. J. Sci. [7] **24**, 940, 1937.)

Im Pepsinkristall kommen 2250 H_2O-Moleküle auf 1 Pepsinmolekül. Deren stabilisierende Wirkung wird beim Trocknen aufgehoben, so daß das Molekül zusammenbricht. R. E. Lg.

Matsunaga, Y., **Änderung der Gitterkonstanten des Fibroins durch vollständiges Trocknen.** (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A **20**, 157, 1938.)

Kontraktion von 0,94 — 0,84 Proz. durch Austritt von 1 H_2O. Dieses ist reversibel. R. E. Lg.

Jensen, A. T., und J. E. Thygessen, **Über die Phosphatkonkremente der Harnwege.** (Z. Urologie **32**, 659, 1938.)

Die Angaben über die in den menschlichen Harnwegen vorkommenden Phosphate stammen von Chemikern und Mikroskopikern aus einer Zeit, als noch nicht bekannt war, wie verwickelt allein die Verhältnisse beim Kalziumphosphat des Knochens sind (Hendricks, Klement, Trümel).

35 phosphorhaltige Blasen- und Nierensteine wurden chemisch und röntgenographisch untersucht. Es wurden folgende Stoffe gefunden:

1. $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$.

2. Ein kolloidartiges Kalziumphosphat mit unvollkommener Apatitstruktur, das zwischen 3 und $3^1/_3$ Äquivalente Ca per Mol Phosphorsäure und etwas sehr fest gebundenes Wasser enthält.

3. β-$Ca_3(PO_4)_2$.

1 und 2 finden sich häufiger gemischt als in reinem Zustand. Nicht gefunden wurden $CaCO_3$, normales Magnesiumphosphat und sekundäres Kalziumphosphat, die oft als Bestandteile von Phosphatsteinen genannt worden sind.

Eine Untersuchung über die Löslichkeit von Harnsteinen von Johs. Meyer (Dissert. Kopenhagen 1927) wird vielfach beanstandet. R. E. Lg.

Werzin, W., **Direkte Beobachtung von 0,2 μ großen Strukturelementen der pflanzlichen Zellwand.** (Naturwiss. **26**, 613, 1938.)

5 μ dicke Längsschnitte von reifen Baumwollhaaren wurden nach der Entfernung der Kutikula und

der quellungshemmenden Primärwand gequollen in Kupferoxydammoniak-Natronlauge. Mit ultraviolettem Licht gelang die Photographie einzelner Lamellen der Sekundärwand. Die Fibrillarreihen sind eingebettet in eine leicht quellende gallertige Masse, die wahrscheinlich mit der Substanz übereinstimmt, die sich zwischen den Zelluloseschichten jeder Lamelle befindet, und die dort nach Th. Kerr (Protoplasma **27**, 229, 1937) in der Dunkelperiode während des täglichen Wachstums abgelagert wird. — Das Bild von der Zellwand, das Frey-Wyssling 1936 vorgeschlagen hat, bedarf hiernach einer Abänderung. R. E. Lg.

Astbury, W. T., und T. O. Bell, **Röntgenographische Untersuchung von Thymonukleinsäure.** (Nature [London] **141**, 747, 1938.)

Es finden sich dabei so große Ähnlichkeiten mit den Polypeptidketten, daß die Vermutung ausgesprochen wird, dieses ermögliche die Kuppelung der beiden in den Chromosomen und sei bedeutsam bei der Mitose. R. E. Lg.

Holder, H. G., und E. M. Mackay, **Die Verwendung von Harnstoff bei der Behandlung infizierter Wunden.** (J. Amer. med. Assoc. **108**, 1167, 1937.)

Die günstige Wirkung von Kristallpulver oder konzentrierter Lösung von Harnstoff auf die Heilung infizierter Wunden ist weniger auf die bakterizide Wirkung des Harnstoffs zurückzuführen, als auf seine Lösungswirkung für die Proteine der abgestorbenen Teile. R. E. Lg.

Mackay, E. M., und Ch. R. Schroeder, **Virustötende Wirkung wässeriger Harnstoff-Lösungen.** (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **35**, 74, 1936.)

Es ist unwahrscheinlich, daß diese Wirkung rein osmotisch bedingt ist. Denn Glukoselösung von gleicher osmotischer Wirksamkeit hat diese Wirkung nicht. Wahrscheinlich handelt es sich um die denaturierende Wirkung auf Proteine. R. E. Lg.

Balls, A. K., und H. Lineweaver, **Enzymwirkungen bei niederer Temperatur.** (Food Res. **3**, 57, 1938.)

Da die Proteolyse auch bei —17,8° noch erfolgt, wird man den raschen Abbau des gefroren gewesenen und wieder aufgetauten Fleisches nicht mehr allein auf die Sprengung von Zellwänden zurückführen können. R. E. Lg.

Keilin, D., und E. F. Hartree, **Über den Mechanismus der Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung durch Katalase.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **124**, 397, 1938.)

H_2O_2 ist die einzige Substanz, welche Katalase-Fe zu reduzieren vermag. Das Fe wird dann durch molekularen O_2 wiederoxydiert.

$$4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O_2 = 4\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} + 2\,O_2.$$
$$4\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} + O_2 = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O.$$
$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2.$$

KCN, H_2S und C_2H_5OOH hemmen die Katalasewirkung dadurch, daß sie die Reduktion des Katalase-Fe verhindern. Azide, Hydrazin und Hydroxylamin verhindern die Wiederoxydation des Fe. R. E. Lg.

v. Dungern, M., **Polarisationsoptik und Feinbau des Fibringerinnsels.** (Z. Biol. **98**, 136, 1937.)

Aus gerinnendem Blutplasma gezogene Fibrinfäden zeigen eine Überlagerung von Form- und Eigendoppelbrechung. Auch die mit Trypanblau zu erzielende dichroitische Färbung zeigt an, daß derartige Fibrinfäden Wiener'sche Mischkörper aus parallel der Faserlänge angeordneten stäbchenförmigen Mizellen darstellen.

Die Längsausrichtung der Fibrinmizelle ist hier nicht künstlich hervorgerufen, sondern die Fäden sind aufzufassen gewissermaßen als „gesponnen" aus den zahllosen Einzelfäden des natürlichen Gerinnsels, in denen aber die Ordnung und Ausrichtung der Mizelle bereits genau so besteht. R. E. Lg.

Wadsworth, A., und M. C. Pangborn, **Die Reaktion von Formaldehyd mit Aminosäuren.** (J. biol. Chemistry **116**, 423, 1936.)

Drei Stadien sind zu unterscheiden: a) eine schwach assoziierte Molekülverbindung, b) eine labile chemische Verbindung, vielleicht ein Hydroxymethyl- oder Methylenderivat, das reversibel ist, c) eine stabile Verbindung. Bei Untersuchungen über die Toxoidbildung aus dem Diphtherie-Toxin genügt es also nicht, zwischen freiem und gebundenem Formalin zu unterscheiden. Denn das „gebundene" kann reversibel oder irreversibel sein. Und ein Teil des „freien" Formaldehyds kann Molekularverbindungen mit den Aminogruppen bilden. R. E. Lg.

Sibuya, H., **Studien über die Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloid-osmotischen Druckes unter verschiedenen Bedingungen. III, IV.** (Tohoku J. exp. Med. **35**, 92 und 98, 1939.)

Diese Wiederherstellungen sind außerordentlich verzögert, wenn beim Kaninchen nach Unterbindung des Ductus pancreaticus die Plasmaphärese ausgeführt wurde. (Ersatz von entnommenem Blut durch ein Gemisch von gewaschenen Blutkörperchen und Normosal-Lösung.) Durch die Leberstörung wird der Übertritt von Reserve-Eiweiß ins Blut gestört.

Von den vegetativen Nervengiften, die nach Plasmaphärese untersucht wurden, zeichnete sich nur Pilokarpin durch diese Beschleunigung der Wiederherstellung der alten Verhältnisse aus. R. E. Lg.

Rondoni, P., **Nephelometrische Serumuntersuchungen.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **254**, 207, 1938).

Die Versuche lassen eine Ähnlichkeit der Anfangswirkungen von H_2O_2 und Hitze erkennen. Diese Wirkungen spielen sich derart an der Peripherie der Proteinmoleküle ab, daß sie hydrophober werden. Später werden auch innere Teile der Moleküle erfaßt und die Unterschiede werden größer. R. E. Lg.

Sommermeyer, K., **Die primären Vorgänge bei der biologischen Strahlungswirkung.** (Angew. Chem. **52**, 140, 1939.)

Während Timoféeff an eine einzige, genau lokalisierte chemische Reaktion als Ursache der Genmutation denkt, rechnet Sommermeyer mit einer Kettenreaktion in größerem Systembereich, aber nicht im üblichen chemischen Sinn, sondern (mit Dehlinger) nach Art des Übergangs einer allotropen Modifikation in die andere.

Weniger geklärt sind die Vorgänge bei den Chromosomenveränderungen. Vielleicht ist hier ein in der Chromosomenachse gelegener Zylinder mit einem Durchmesser von 10 Atomen der Empfänger. Da die Entwicklung der sichtbaren Chromosomenveränderung etwa eine Stunde dauert, tritt möglicherweise eine kolloidchemische Veränderung, etwa eine Koagulation ein, die sich ebenfalls als Kettenreaktion entwickeln könnte. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Gaudin, A. M., und K. H. Behrens, **Die Lösung einer Manganaufbereitungsaufgabe.** (Engng. Min. J. **138**, 40, 1937.)

Aus den verhältnismäßig reichen Abgängen einer magnetischen Manganerzaufbereitung mit etwa 20 Proz. MnO_2 wurde durch Schwimmaufbereitung der Pyrolusit von Quarz, Silikaten, Kalkstein, Dolomit und Magnesit weitgehend getrennt, so daß Mangankonzentrate mit 60—64 Proz. MnO_2 bei 40 bis 50 Proz. Manganausbringen gewonnen wurden. Dabei wurden zunächst die Karbonate mit Ölsäure in schwefelsaurer Trübe herausgeschwommen, wobei die Manganerze durch Dextrinzusatz gedrückt wurden. Nach Belebung der Manganerze mit Ammoniumoxalat, Kaliumsulfit, also ausgesprochenen Reduktionsmitteln, wurden dieselben unter Wasserglaszusatz zum Drücken der Silikate mit Ölsäure herausgeschwommen. Pe.

Keck, W. E., P. Jasberg und A. E. Schnaufer, **Schwimmaufbereitung mit Xanthat-Seifengemischen für Kupfererze.** (Engng. Min. J. **139**, 33, 1938.)

Versuche mit einer Mischung von Äthylxanthat und Natriumoleat ergaben zunächst, daß diese Mischung den Schwefelkies besser als Amylxanthat herausschwimmt. Für verwitterte Abgänge der Melaphyrkupfererze vom Oberen See erwies sich die Verwendung von Xanthat und Ölsäure gemeinsam als vorteilhaft, wobei zuerst mit Xanthat ein Konzentrat aus Malachit, Kuprit und gediegenem Kupfer, bei Ölsäurezusatz in sodaalkalischer Trübe ein Konzentrat mit geringer Menge groben oxydischen Kupfers und viel verwachsenen Kupfererzen gewonnen wurde. Bei der Schwimmaufbereitung frischer Melaphyrkupfererze mit Xanthat-Ölsäuregemischen wurde bei stark verwachsenen Erzen eine Ersparnis an Zerkleinerungskosten erreicht. Bei einem oxydischen Golderz gelang es, mit der Xanthat-Ölsäuremischung das Ausbringen an Gold von 74 auf 86 Proz. zu erhöhen. Pe.

Wark, J. W., und A. B. Cox, **Grundlagen der Schwimmaufbereitung. Einfluß der Temperatur auf die Wirkung von Kupfersulfat, Alkalien und Natriumzyanid auf die Adsorption von Xanthaten an Mineraloberflächen.** (Min. Technology Nr. 1, 1938; Techn. Publ. Nr. 876; Amer. Inst. Min. Met. Engng.)

Verff. messen zur Beurteilung der Adsorption von Xanthaten an den Oberflächen von Bleiglanz, Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies und Zinkblende die Größe des gebildeten Randwinkels. Es zeigte sich, daß ohne Kupfersulfatzusatz bei Temperaturerhöhung von 10° auf 35° die zum Drücken erforderliche Menge von Zyanid und Alkali etwas abnimmt. Bei Kupfersulfatgegenwart beeinflußte Temperaturänderung die erforderliche Drückermenge für Kupferkies und Zinkblende kaum, dagegen sehr stark diejenige für Schwefelkies und Arsenkies, wobei letztere bei erhöhter Temperatur viel weniger gedrückt werden. Am günstigsten erwies sich für das Ausschwimmen von Zinkblende bei gleichzeitigem Drücken von Schwefelkies eine möglichst niedrige Temperatur bei möglichst geringen Xanthatmengen. Pe.

Laschinger, J. E., **Schwimmaufbereitungsversuche zur Gewinnung von Gold aus einem oxydischen Kupfererz.** (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **38**, 225, 1937.)

Die Versuche befassen sich mit der Aufbereitung feiner Schlämme mit geringem Gehalt an Au, Ag und oxydischen Cu-Mineralien sowie mit einem höheren Gehalt an eisenschüssigem Ton, wobei auch Frischerz der gleichen Lagerstätte zu verarbeiten ist, welches sich von den Schlämmen durch höhere Metallgehalte, dagegen das Fehlen des Tones unterscheidet. Herausschwimmen der oxydischen Kupfererze vor der Zyanidlaugung war nur unvollständig möglich. Gemeinsame Schwimmaufbereitung der Edelmetallträger und der Kupfererze gelang unter Verwendung von Natriumsulfid, Kalk, Natriumäthylxanthat, Reagens Nr. 425 der American Cyanamid Co., Dixanthogen und Fichtenöl, wobei bei alleiniger Schwimmaufbereitung der Schlämme noch Wasserglas zuzusetzen war. Am besten verliefen die Versuche mit einer Mischung von Schlämmen und Frischerz, bei der sich der Zusatz von Wasserglas erübrigte. Pe.

Keck, W. E., und P. Jasberg, **Untersuchung der Schwimmaufbereitung von Magnetit.** (Min. Technol. **1**, Nr. 1, 1937. Techn. Publ. Amer. Inst. Min. Met. Engng. Nr. 801.)

Die aus Erzen von Michigan stammenden Magnetite verhalten sich bei der Schwimmaufbereitung ähnlich wie der Hämatit. Als Sammler erweisen sich die üblichen Fettsäuren und ihre Salze gemeinsam mit Terpentinöl als Schäumer brauchbar, wobei die Wirkung in der bekannten Weise mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome zunimmt. Die Versuche zur Beobachtung des Einflusses von Elektrolyten wurden mit Natriumoleat als Sammler durchgeführt. Wasserglas, Aluminium- und Zinknitrat drücken den Magnetit, während Kupfer und Bleinitrat ihn beleben. Kobalt-, Mangan- und Nickelsalze sind wirkungslos. Bei geringen Konzentrationen beleben Eisensalze die Schwimmaufbereitung des Magnetits, um ihn bei höheren Konzentrationen zu drücken. Pe.

Newton, J., und C. Ipsen, **Der Einfluß der Trübedichte bei der Schwimmaufbereitung.** (Engng. Min. J. **139**, 42, 1938.)

Verff. untersuchten den Einfluß der Trübedichte bei der Schwimmaufbereitung von Blei-, Zink- und Golderzen. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Trübedichte als solche wenig Einfluß auf das Ergebnis der Schwimmaufbereitung hat, daß vielmehr die durch die Trübedichte verursachten veränderten Verhältnisse die Ergebnisse der Schwimmaufbereitung beeinflussen. Feine Schlämme sind bei großen Trübedichten besonders schädlich. Bei Zusatz anorganischer Schwimmittel ist nicht nur ihre auf das Erz bezogene Menge (g/t) maßgebend, sondern häufig ist ihre Konzentration in der Flüssigkeit (g/l) wichtiger. Pe.

Keck, W. E., G. C. Eggleston und W. W. Lowry, **Untersuchung der Schwimmaufbereitung von Hämatit.** (Min. Technol. 1, Nr. 1, 1937.)

Bei dem untersuchten Hämatit aus Eisenerzen des Michiganbezirkes erwiesen sich Ölsäure und Natriumoleat als Sammler anderen Seifen gegenüber überlegen. Poröser und derber Hämatit zeigten bei der Schwimmaufbereitung keine Unterschiede. Die größte noch schwimmfähige Korngröße liegt bei 0,43—0,35 mm, die am besten zu schwimmende Korngröße zwischen 0,075—0,05 mm, während Korngrößen unter 0,05 mm etwas schlechter schwimmen. Bei Zusatz der üblichen Schäumer neben Oleat oder Ölsäure wird die Schwimmaufbereitung des Hämatits

wesentlich verbessert. Während bei nicht zu hohen Alkali- und auch Säurekonzentrationen zunächst eine Belebung des Hämatits erfolgt, wird er durch größere Konzentrationen derselben vollständig gedrückt; Natriummetaphosphate beleben den Hämatit bei Verwendung von ungesättigten Sammlern, wirken nicht oder drücken bei Verwendung gesättigter Sammler. Durch Wasserglas, Gelatine und Gerbsäure wird Hämatit stark gedrückt. Pe.

Bierbrauer, E., **Das Pickverfahren, eine neue Aufbereitungsmöglichkeit für grobkörnige Mineralgemische.** (Metall u. Erz **34**, 599, 1937.)

Das neue Verfahren ermöglicht die Trennung grobkörniger Mineralgemische auf Grund der künstlich leicht veränderlichen Grenzflächeneigenschaften. Seine Grundlage bildet das unterschiedliche Haftvermögen hydrophober und hydrophiler Stoffarten gegenüber festen hydrophoben und hydrophilen Haftmassen. Es zeigt sich, daß mit dem Pickverfahren alle Mineralien, die der Schwimmaufbereitung zu unterwerfen sind, auch in grobkörniger Form getrennt werden können, wenn das Gut nur grob aufgeschlossen ist. Damit wird der grundlegende Vorteil der Schwimmaufbereitung, die Unabhängigkeit von vorhandenen Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften der zu trennenden Stoffarten auf die Grobkornaufbereitung übertragen. Auf Grund planmäßiger Untersuchungen des Haftvorganges wurde ein Scheider entwickelt, der in einfacher Weise den Trennungsgrundsatz verwirklicht und bei gedrängter Bauart eine große Durchsatzleistung aufweist. Der Scheider besteht im wesentlichen aus zwei Walzen, die mit einer Schwammgummischicht überzogen sind. Die obere Walze besitzt außerdem einen Überzug aus einer Haftmasse (Erdölbitumen), wobei ein Gewicht den Anpreßdruck der Mineralien an die Haftmasse regelt. Vor der Aufgabe müssen die Mineralien mit den ihr Haftvermögen regelnden Zusätzen behandelt werden. Bei Verwendung von Seifenlösungen wird das auszuscheidende Mineral am schnellsten unbenetzbar, wenn man es wiederholt aus der Luft in die Lösung eintaucht. Der Zusatzmittelverbrauch ist geringer als bei der Schwimmaufbereitung. Die untere Korngröße liegt zwischen 2—5 mm. An Hand von Trennungsergebnissen wird nachgewiesen, daß bisher auf mechanischem Wege nicht trennbare Mineralgemische durch das Pickverfahren aufzubereiten sind und sich grundsätzlich neue Möglichkeiten für die Aufbereitung grobkörniger Mineralgemische ergeben. Pe.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Eitel, W., **Neuere Anschauungen über die Konstitution des Glases.** (Angew. Chem. **52**, 183, 1939.)

Im SiO_2-Glas soll nach Zachariasen (1932) die statistisch ungeordnete Raumnetzverknüpfung von SiO_4-Tetraedern ähnlich der Anordnung im α-Cristobalit sein, nur ohne dessen raumgitterbedingten Symmetrieeigenschaften. Demgegenüber steht die Ansicht von Randall (1930), daß die Gläser nicht vollkommen ungeordnet sind, sondern aus Kristalliten bestehen. Zwischen diesen Netzwerk- und Kristallitentheorien steht die von Hartleif (1938): Die Molekülkomplexe verhalten sich um so „kristallähnlicher", je mehr Zeit sie hatten, sich (oberhalb 700°) zu ordnen. Als Kristallit dürfe das Kristallähnliche aber nicht bezeichnet werden. Das Kristallähnliche vermindert sich um so mehr, bei je höherer Temperatur abgeschreckt wurde.

Nach Debye ist in den Gläsern und Flüssigkeiten die freie Beweglichkeit der Moleküle durch Bindung der Schwingungen und Drehungen an Gleichgewichtslagen bzw. Drehungsachsen gekennzeichnet, die noch ihre Lage im Raum oder ihre Orientierung ändern können. Demgegenüber ist im spröden Glase eine Oszillation nur noch um festliegende Zentren bzw. Drehachsen möglich. Der spröde Glaszustand ist eingefroren. R. E. Lg.

Pomfilow, A. W., und O. S. Fedorowa, **Zur Morphologie der Pigmente VII. Über die Darstellung der Ergebnisse der mikroskopischen Bestimmung des Dispersitätsgrades.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **10**, 1478, 1937.)

An Hand von Beispielen (Ruß, Ocker usw.) zeigen die Verff., daß zur Charakterisierung der Dispersität die Bestimmung des arithmetischen Durchmessers vorzuziehen ist. H.

Iwantschewa, Je. G., **Zur Morphologie der Pigmente VIII. Röntgenographische Untersuchungen der Mennige.** (J. allg. Chem. [russ.: Shurnal obtschei Chimii] **7**, 2513, 1937.)

Die untersuchten Mennigeproben verschiedener Herkunft zeigten bei der Röntgenuntersuchung das gleiche Bild. Mittelwert: $a = 4{,}57$ Å, $c:a = 1{,}36$. Der Nachweis von PbO in Mennige ist röntgenographisch schwer zu führen. H.

Pomfilow, A. W., und A. S. Shukow, **Zur Morphologie der Pigmente IX. Dispersität von Berlinerblau.** (J. allg. Chem. [russ.: Shurnal obtschei Chimii] **7**, 2654, 1937.)

Die Teilchengröße von Berlinerblau in Oxalsäurelösung, Leinöl und Glyzerin ergab einen Mittelwert von 0,2 Mikron. Die Untersuchungen wurden mit dem Ultramikroskop durchgeführt. H.

Iwantschewa, Je. G., und K. M. Komissarowa, **Zur Morphologie der Pigmente X. Röntgenographische Charakteristik weißer Pigmentfarbstoffe.** (J. allg. Chem. [russ.: Shurnal obtschei Chimii] **7**, 2848, 1937.)

Alle untersuchten Bleiweißpräparate ergaben das gleiche Röntgenbild wie $PbCO_3$. Alle Proben von ZnO ergaben das gleiche Röntgenbild, das der Kristallstruktur von ZnO entspricht. Das Röntgenbild der Lithopone ist mit dem Röntgenbild von $BaSO_4$ identisch, unabhängig vom ZnS-Gehalt. ZnS-Linien treten in den Röntgenaufnahmen nicht auf. H.

d) Photographie.

P., **Die Prüfung von Papierbildern auf ihren Auswaschgrad.** (Photogr. Ind. **36**, 34, 1939.)

Wiederholt ist der Vorschlag gemacht worden, dem Fixierbad eine geringe Menge Eosin zuzusetzen. Aus dem Verschwinden der Eosinfärbung im Waschwasser sei auf das des Fixiernatrons zu schließen. Aber saure Farbstoffe wie Eosin werden von der Gelatine viel zu fest gehalten. Ein basischer Farbstoff wie Methylenblau müsse geeigneter sein. R. E. Lg.

Lüppo-Cramer, **Gradations-Veränderung durch Keimvergiftung.** (Photogr. Ind. **37**, 13, 1939.)

F. F. Renwick faßte 1922 die Entwicklungsverzögerung durch Chrysoidin als eine Keimvergiftung im Sinne Bredig's bei der Katalyse auf, also eine Folge der Umhüllung wirksamer Oberfläche.

Hierdurch wird die Schwärzungskurve außerordentlich flach. R. E. Lg.

Aoyama, S., und T. Fukuroi, **Die Wirkung verschiedener Elemente und Verbindungen auf photographische Platten. II.** (Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **26**, 641, 1938.)

Annahme einer unmittelbaren chemischen Wirkung der entstehenden aktivierten Gase, und nicht einer Strahlungswirkung, welche von letzterer ausgehen könnte. R. E. Lg.

v. Angerer, E., **Wie lange ist eine für „physikalische Entwicklung nach dem Fixieren" bestimmte Platte zwischen Entwickeln und Fixieren haltbar?** (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **37**, 73, 1938.)

Auch nach 66 Monate langem Lagern waren die Silberkeime noch wirksam. Aber ein Gelbschleier trat auf. R. E. Lg.

Evans, R. M., und W. T. Hanson, **Photographische Entwicklung und das latente Bild.** (Photogr. J. **77**, 497, 1937.)

Aufbauend auf den Vorstellungen, die Hilsch und Pohl an Alkalihalogeniden gewonnen haben: Das latente Bild besteht aus frei gewordenen Elektronen, die sich an Gitterstörstellen angesammelt haben. Erfolgt dieses in zu hohem Maße, so entsteht metallisches Silber, das seinen Kontakt mit dem AgBr verliert. Dadurch die Solarisation. R. E. Lg.

Leermakers, J. A., B. H. Carroll und C. J. Staud, **Spektralempfindlichkeit und Lichtabsorption von farbensensibilisierten photographischen Emulsionen.** (J. chem. Physics **5**, 878, 1937.)

Vor Bekanntwerden der Mitteilung von G. Scheibe (Naturwiss. **25**, 75, 1937) wurde das gleiche festgestellt: gewisse Zyanin-Farbstoffe können im adsorbierten Zustand die gleiche Lichtabsorption zeigen wie in wässerigen Salzlösungen. Das gilt auch für die Adsorption an AgBr. R. E. Lg.

Leermakers, J. A., B. H. Carroll und C. J. Staud, **Verhältnisse der Oberflächen-Farbkonzentration in sensibilisierten photographischen Emulsionen.** (J. chem. Physics **5**, 893, 1937.)

Die günstigste sensibilisierende Wirkung scheint dann vorhanden zu sein, wenn der adsorbierte Farbstoff eine einmolekulare Lage auf dem AgBr-Korn bildet. R. E. Lg.

e) Färberei.

Beakes, H. L., **Trockenfarben gegen direkt dispergierte Farben.** (Farben-Ztg. **43**, 856, 1938.)

Die verbreitete Ansicht, daß die direkt in Pastenform gewonnenen Farben leuchtender sind, höheres Färbevermögen und größere Deckkraft besitzen, und daß sie wegen ihrer Kornfeinheit glänzendere Überzüge liefern, stimmt jedenfalls nicht für alle Farben. In manchen Fällen sind sogar die mit Trockenfarben gemachten Ansätze überlegen. Bei letzteren hat man außerdem den Vorteil, das Dispersionsmittel selber wählen zu können. R. E. Lg.

Dierkes, G., **Über katalytische, von Eisenverbindungen herrührende Bleichschäden.** (Dtsch. Textilwirtsch. **5**, 9, 1938.)

Äquivalente Mengen von Ferri- und Ferroeisen wirken bei der Peroxydbleiche gleich schädlich. H_2O_2 wirkt auf sie sowohl reduzierend wie oxydierend. Fe_{III} geht über in Fe_{II}, dieses in Fe_2O_3, dieses wieder in Fe_{III}. Durch Na_2SiO_3 wird die Katalyse vermindert. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Masner, L., und V. Samec, **Über verschiedene Einflüsse der Gerbwirkung von Sulfitzelluloseextrakten.** (Collegium **1938**, 100.)

Mit diesen Extrakten allein kann man 40 bis 50 Durchgerbungen erzielen. Längere Einwirkung oder fraktionierte Gerbung können die Durchgerbung noch etwas weiter treiben, machen aber technische Schwierigkeiten. Eine chemische Veränderung des Extraktes hat sich bewährt, Chromvorgerbung dagegen nicht. Eingeführt hat sich die Kombination mit pflanzlichen Gerbmitteln. So kann man die Löslichkeit eines schwerlöslichen Quebrachoextraktes durch Sulfitzelluloseextrakt und SO_2 erhöhen. R. E. Lg.

Lindner, K., **Die bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Gerbung mit polymeren anhydrischen Phosphaten (Koriagengerbung).** (Collegium **1938**, 146.)

Daß diese im sauren Gebiet (p_H 2,4) erfolgt, war 1936 von Lindner festgestellt worden. Wilson bestätigte, daß ein komplexes hochpolymeres Natriummetaphosphat (Colgon) ein weißes Leder gibt, das einem wiederholten Waschprozeß widersteht.

Hautpulver nimmt aus letzterem 6,4 Proz. P_2O_5 auf. Bei chromiertem Hautpulver sind es 2,4 Proz. Trocknet man das Leder vor dem Waschen, so wird ein Teil der auswaschbaren P_2O_5 fixiert.

Stärker gerbend als die Alkaliverbindungen wirken die anionischen Chrom- und Eisenkomplexe der polymeren anhydrischen Phosphate.

Besonders in Amerika hat man der sauren Calgon-Gerbung eine Formaldehyd-Gerbung (bei p_H 8,5) folgen lassen. Lindner kombiniert die Phosphatgerbung mit einer Kieselsäure-Gerbung. R. E. Lg.

Otto, G., **Vom Wesen der Lederfärberei. Ein Beitrag zur Theorie der Färbung tierischer Fasern und zur Praxis der Färbung pflanzlich gegerbter Leder.** (Collegium **1938**, 170.)

Bei der Färbung des Leders werden manche Einzelheiten deutlicher, die auch bei der Färbung tierischer Textilfasern bedeutsam sind, dort aber ihrem Wesen nach nicht so einfach erfaßt werden können. Bei der Wolle hemmt die Disulfidbrücke des Keratins die Quellung, durch welche die Färbung erst ermöglicht wird. Diese Quellungshemmung fehlt beim Kollagen. Das Gleichgewicht zwischen Flotte und Färbegut stellt sich bei Hautsubstanz bereits bei viel niedrigeren Temperaturen und in überraschend kurzer Zeit ein. Auch eine Wechselwirkung zwischen Faser und nichtfärbenden Verbindungen erfolgt am kollagenen Färbegut leichter und vollständiger als bei Wolle. Auch die Beeinflussung der Färbung durch die Gerbeart liefert wertvolle Aufschlüsse.

Otto zeigt, wie man sich durch passende Wahl der Farben den Unterschieden anpassen kann, welche die verschiedenen Gerbarten bringen. Besonders wichtig sind hier die Farbstoffe von amphoterem Charakter, besonders die Metallkomplexverbindungen. R. E. Lg.

Otto, G., **Die Neutralisation des Chromleders.** (Collegium **1938**, 509.)

Die Neutralisation schließt die Gerbung ab, führt das Leder in einen stabilen Endzustand über, der die günstigsten Bedingungen für die Färbung, Fettung und Zurichtung schafft.

Viele haben dabei geachtet auf die Entfernung des Säureüberschusses, also auf das p_H. Aber es ist rich-

tiger, den Blick auf die Anionen zu wenden und damit das Komplexchemische zu betonen.

Behandlung des Chromleders mit solchen Salzen, deren Anionen eine höhere Komplexität als das Sulfation, aber keine so hohe herbeiführen, daß bereits Entgerbung eintritt, verbessert seine Eigenschaften. Als solche sind Salze aromatischer Oxykarbonsäuren und Polykarbonsäuren geeignet. Ebenso Salze gewisser aliphatischer Dikarbonsäuren, Oxy- und Aminodikarbonsäuren. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung solcher Gemische dieser Salze, die neutral reagierende Puffersysteme darstellen und infolge einer maskierenden Wirkung auf kationische Chromkomplexe keine unlöslichen Chromverbindungen liefern. Die Anfärbung mit sauren und substantiven Farbstoffen wird dadurch verbessert. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Houwink, R., **Korrektionen an den statistischen Theorien zur Erklärung der Hochelastizität von Kautschuk.** (Z. physik. Chem. Abt. A **183**, 209, 1938.)

Einspruch gegen die Annahme von K. H. Meyer, wonach die Attraktionskräfte beim Dehnen des Kautschuks keine Rolle spielen sollen.

Im Dehnungsbereich bis zu 350 Proz. finden positive und negative Änderungen der inneren Energie statt, die sich gerade gegenseitig aufheben. Oberhalb 350 Proz. Dehnung überwiegen die Kondensations- und Kristallisationswirkungen die Loslöse- und Verzerrungswirkungen. Die zurücktreibende Spannung ist Folge der erniedrigten Entropie. R. E. Lg.

Masanko, F., **Die Bildung von Kautschuk außerhalb der Assimilationstätigkeit von Tan Ssaghys.** (Caoutchouc u. Rubber [russ.: Kautschuk i Resina] Nr. 7/8, 39, 1937.)

Die Tan-Shaghys-Wurzeln verbrauchen bei Fehlen oberirdischer Organe oder im Zustande längeren Hungerns die Reservestoffe, vor allem Kohlehydrate, und bilden gleichzeitig gewisse Kautschukmengen. H.

Woinowski, A. B., F. F. Koschelew und W. N. Ptoworow, USSR., **Kautschuk.** (Russ. P. 50417, ausg. 28. 2. 1937.)

Butadien wird mit Chloroform oder Azetonextrakt von kautschukähnlichen Pflanzen polymerisiert. Wenn nötig kann die Mischung vor der Polymerisation durch Zusatz von Dispergatoren oder Emulgatoren in eine wässerige Emulsion überführt werden. H.

Ignatjew, A. M. USSR., **Gewinnung von Kautschuck aus kautschukähnlichen Pflanzen.** (Russ. P. 50447, ausg. 28. 2. 1937.)

Die Wurzeln der Pflanzen werden zerkleinert und mit Wasser, dem Konservierungsmittel, Schutzkolloiden und Dispergatoren (Ätzalkalien, alkalische Salze, Eiweißstoffe, Kohlenhydrate, Saponin, Seifenwurzel) behandelt, worauf der erhaltene Latex in üblicher Weise konzentriert wird. H.

Turner, W. D., und M. A. Coler, **Elektrische Abscheidung von Kautschuk.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1282, 1938.)

Der zeitliche Verlauf der Stromstärke wurde mit einem registrierenden Amperemeter aufgenommen. Hauptsächlich wurden Klemmspannung und Latexkonzentration variiert. Die Zelle enthielt eine Quecksilber-Napfelektrode. „Revertex" wurde als Material für die alkalische Latexsuspension benützt. Es besteht eine Beziehung zwischen den Stromstärke-Zeit-Kurven und der Porosität bzw. Permeabilität des Kautschukniederschlags. Die Ausgangsstromstärke ist von der Klemmspannung abhängig und folgt dem Ohm'schen Gesetz. — Hinweis auf Russ. Pat. 43733 (1935) von Sandomirsky und Dogadkin. Pr.

Brown, J. R., und E. A. Hauser, **Die chemische Struktur von vulkanisiertem Kautschuk.** Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1291, 1938.)

Bei einigen schwach schwefelhaltigen Mischungen mit starken Vulkanisationsbeschleunigern scheint mehr als 1 Atom S die Doppelbindung des Kautschuk-Kohlenwasserstoffes abzusättigen. Die Verringerung der Stabilität der Doppelbindungen im vulkanisierten Kautschuk wird angezeigt durch Messung der Ungesättigtheit einfacher Schwefel—Kautschuk-Mischungen und jener schwach schwefelhaltigen Mischungen mit starkem Beschleunigerzusatz. Der Methyljodid-Test zur Bestimmung der Thioäther-Bindungen im vulkanisierten Kautschuk wird als wenig zuverlässig betrachtet. Pr.

Okita, T., **Untersuchungen über eiweißarmen Kautschuk. V.** (J. Soc. chem. Ind., Japan **41**, 207, 1938.)

Beim Erhitzen auf 130° entweicht daraus weniger H_2S als aus dem mit normalem Eiweißgehalt. Setzt man zu Kautschuk, dem das natürliche Eiweiß entzogen war, Gelatine, Albumin oder Hämoglobin, so wird die H_2S-Abgabe beschleunigt, aber nicht erhöht. R. E. Lg.

Anonym, **Fossile Kieselsäuren als Füllstoff für Kautschuk.** (Rev. gén. Caoutchouc **15**, 383, 1938.)

Bei Kieselgur schwankt der SiO_2-Gehalt zwischen 65 und 90 Proz. mit dem Hydratationsgrad. $CaCO_3$ und die Oxyde des Fe und Al, außerdem organische Substanzen können als Verunreinigung vorhanden sein.

Die Vorteile bei der Einführung von Kieselgur in industrielle Kautschukgemische sind: Die Koagulation des Latex wird dadurch kaum beeinflußt. Der günstige Einfluß auf die Plastizität ist dem des Talks und des Zinkstearats vergleichbar. Man kann beträchtliche Volumina beimengen, wobei allerdings die Leistungsfähigkeit des Baryts nicht erreicht wird. R. E. Lg.

Déribéré, M., **Lumineszenz-Phänomene und ihre Anwendung in der Kautschukindustrie.** (Rev. gén. Caoutchouc **16**, 2, 1939.)

Die zu prüfende Lösung steigt in einem Filtrierpapier hoch, das sich in gewöhnlicher, oxydierender oder reduzierender Atmosphäre, jede entweder neutral, sauer oder alkalisch befindet. Dann Beobachtung in gefiltertem Ultraviolett. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Bate Smith, E. C., **Die beschleunigende Wirkung von Phosphationen auf die Umwandlung von Kollagen in Gelatine.** (J. Soc. chem. Ind. **57**, 82, 1938.)

Stützen für die Auffassung von Wöhlisch, daß die Umwandlung von Kollagen in Gelatine keine grundsätzliche molekulare Änderung voraussetzt. Nur die dichte Packung wird aufgehoben. Beim isoelektrischen Punkt ist diese Umwandlung am langsamsten. Bei Zugabe von Phosphaten oder Arsenaten wird sie beschleunigt. R. E. Lg.

Kubelka, V., und G. Knödel, **Beziehung zwischen der Quellhöhe und der Menge der aufgenomme-**

nen Flüssigkeit von Hautpulver in Säurelösungen. (Stiasny-Festschrift **1937**, 182.)

Bei dem von Hofmeister begründeten Verfahren wird die Wassermenge, die vom Substrat aufgenommen war, gewichtsmäßig bestimmt. Bei dem von M. H. Fischer angewandten Verfahren läßt man das Pulver im kalibrierten Röhrchen in der zu prüfenden Flüssigkeit sedimentieren und mißt die Höhe des gequollenen Sediments.

Bei mittleren Quellgraden laufen die Kurven, welche deren Abhängigkeit von der Säurekonzentration anzeigen, bei beiden Verfahren parallel. Diese Proportionalität besteht nicht im Gebiet des Quellungsmaximums bei den starken Säuren und Lösungen der aliphatischen Säuren. Das sei dadurch bedingt, daß bei hohem Stand des Sediments ein Druck auf dessen unteren Teil ausgeübt wird, der die Quellhöhe vermindert.

[Erreicht das Sediment das unten enge Rohr, ehe die Quellung ihren Höhepunkt erreicht hat, so kann die Weiterquellung des Hautpulvers durch die Glaswand sehr stark behindert werden. Auch bei Gelatinepulver zeigt sich das. Diese Hemmung wird eine größere Bedeutung haben als das Eigengewicht. Ref.] R. E. Lg.

Kubelka, V., **Zur Methodik der Quellungsmessungen mit Hautpulver und Gelatine. I.** (Collegium **1937**, 231.)

Von den durch Hautpulver festgehaltenem Wasser ist nur etwa die Hälfte wirkliches Quellwasser. Das andere wird kapillar festgehalten. Auch ein größerer Teil des nicht quellend wirkenden Alkohols kann so festgehalten werden. Bei Gelatine [vorausgesetzt, daß es sich um Blätter und nicht um Pulver handelt] fällt der kapillare Anteil fort. Dieser grundsätzliche Unterschied ist bei manchen theoretischen Erwägungen unberücksichtigt geblieben.

Bei Versuchen mit Säuren werden die Messungen sehr durch Peptisationen gestört. Bei der Gelatine ist die Art der Säure und deren molare Konzentration bestimmend. Bei Hautpulver besteht in der Hauptsache Abhängigkeit von der aktuellen Azidität der Lösung. Hier sind die Versuchsfehler wesentlich kleiner als bei Gelatine. R. E. Lg.

Kubelka, V., und G. Knödel, **Zur Methodik der Quellungsmessungen mit Hautpulver und Gelatine. II.** (Collegium **1938**, 49.)

Die Auflösung (Peptisation) von Hautpulver in NaOH-Lösungen ist direkt abhängig von deren Konzentration und der Einwirkungszeit. Die Quellungsmessungen werden dadurch — auch bei Abwesenheit bakterieller Prozesse — sehr gestört.

Viel geringer ist der Angriff durch verdünntere $Ca(OH)_2$-Lösungen. Eine konzentrierte wirkt aber noch ein wenig stärker als eine äquivalente NaOH-Lösung. R. E. Lg.

Küntzel, A., und H. Koepff, **Die Bedeutung der Äschervorbehandlung für die Umwandlung von Kollagen in Gelatine.** (Collegium **1938**, 433.)

Kollagen kann nicht ohne weiteres in Gelatine umgewandelt werden. Es muß eine milde Abbauwirkung auf die Faser vorhergehen, die gewöhnlich durch eine Kalkäscherung erzielt wird. Das so hydrolysierte Kollagen wird dann zur Gelatine ausgeschmolzen. Der erste Vorgang ist noch wenig untersucht.

Drei verschiedene Abbauvorgänge treten nebeneinander auf: a) Hydrolyse-Aufspaltung von Hauptvalenzen (Peptidbildungen der Kettenmoleküle des Fasereiweißes).

b) Verleimung = Aufhebung von Gitterkräften (Nebenvalenzen), durch welche die Kettenmoleküle zu einem regelmäßigen Molekülgitter zusammengehalten werden.

c) Desaggregierung (Peptisierung) = Aufhebung der elektrovalenten Bindung zwischen polaren Gruppen der Seitenketten des Kollagenmoleküls (Salzbrücken).

Bei der Hydrolyse ist zu unterscheiden zwischen der Lösungshydrolyse (Bildung löslicher Abbauprodukte) und der topochemischen Hydrolyse (Aufspaltung von Peptidbildungen unter Erhaltung der Faserstruktur). Von letzterer ist ein gewisses Maß notwendig, während Lösungshydrolyse und Desaggregierung unerwünscht sind. Man darf deshalb nicht versuchen, die Kalkäscherung durch Temperaturerhöhung abzukürzen.

Eine solche Abkürzung ist ohne Schädigung möglich, wenn man $CaCl_2$ zum Kalkäscher gibt. Zugabe von NaCl führt (wegen der NaOH-Bildung) zu erhöhter Quellung und Peptisierung. Auch Äscherung mit NaOH, der zur Verminderung der Quellwirkung Na_2SO_4 zugegeben war, lieferte schlechtere Gelatine. R. E. Lg.

Küntzel, A., und H. Koepff, **Über die Beurteilung der Gelatine mit Hilfe der AGS-Zahl.** (Collegium **1938**, 458.)

Um den Gehalt einer Gelatine an (unabgebautem) Glutin zu bestimmen, fällte H. Stadlinger (1936) das Glutin aus einer (auf p_H 4,7 gebrachten) 2proz. Gelatinelösung mit $MgSO_4$-Lösung aus. Das abgebaute bleibt in Lösung.

Dieses Prüfungsverfahren gibt reproduzierbare Werte bei den meisten handelsüblichen Gelatinen. Es versagte jedoch, als es für Gelatine angewandt wurde, die durch besonders vorsichtige Äscherung (Kalkäscher bei niederer Temperatur) in Laboratoriumsversuch mit besonders hohem Glutingehalt gewonnen worden war. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Holzberger, J. H., **Erzeugung durchsichtiger Papiere.** (Paper Trade J. **107**, 12, 1938.)

Um dem Damar (in Toluol oder Benzol) oder Sandarak (in Alkohol usw.) für Fensterbriefe genügende Geschmeidigkeit zu geben, ist Zusatz von 30—60 Proz. gekochtem Leinöl (oder Butyllaktat) notwendig. Bei weiterer Erhöhung des Ölgehaltes bleibt die Schicht klebrig. R. E. Lg.

Quehl, K., **Zur Theorie des Knitterns und Knitterfestmachens.** (Melliand Textilber. **20**, 76, 1939.)

Die natürlichen und Kunstfasern neigen um so mehr zum Knittern, um so ausgesprochener ihre kristalline Struktur ist. Auch künstliche Einlagerung amorpher Stoffe erhöht die Knitterfestigkeit. R. E. Lg.

Hennig, Th., **Ein Beitrag zur Messung der Imprägnierung.** (Melliand Textilber. **20**, 87, 1939.)

Der kapillare Aufstieg einer Farbstofflösung in ein senkrecht hängendes Gewebe erfolgt um so langsamer, je besser die Hohlräume durch das Imprägniermittel ausgefüllt waren. R. E. Lg.

Nasarow, A. S., **Die Herstellung von asphaltierter Pappe und Papier und die Herstellung von Bitumenemulsionen.** (Papier-Ind. [russ.: Bumaschnaja Promyschlennost] Nr. 5, 64, 1937.)

Für die Herstellung von Bitumenemulsionen hat

sich folgende Mischung bewährt: 100 g Bitumen, 10,8 g Kolophonium, 20 g Kaolin, 30 g H_2O und 1,2 g NaOH. Das Bitumen wird im Kessel aufgeschmolzen, 8—10 Proz. Kolophonium zugesetzt. Das Kaolin wird mit Wasser (1:1) vermischt und nach der Quellung 25 Proz. des Kaolins an NaOH zugesetzt. Das Bitumen—Harzgemisch wird auf 110—125° erwärmt und unter Rühren mit der 70—80° warmen Kaolinpaste verkocht. Man verdünnt die heiße Emulsion mit Wasser auf 200—250 g/Liter. Die Emulsion ist zur Isolierung von Dachpappe geeignet. H.

Iwanowa, S., **Der Einfluß von Plastifikatoren auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Azetylzellulosefilmen.** (Ind. org. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **3**, 616, 1937.)

Die Filme enthielten 30 Proz. der angeführten Plastifikatoren. Triacetin, p-Toluolsulfamid, Mollit, Plastol 0 erhöhen die Festigkeit um 30, 23, 11, 33 Proz. Triphenylphosphat, Diäthylphthalat, Trikresylphosphat, Dimethylglykolphthalat bedingen eine Abnahme der Festigkeit um 20, 6,1, 23 und 8,6 Proz. H.

Chintschin, Ja., und I. I. Kowalewski, **Untersuchung von Papierunterlagen für photographische Papiere.** (Papier-Ind. [russ.: Bumaschnaja Promyschlennost] **15**, 18, 1936.)

Um die Blasenbildung zu vermeiden, wird empfohlen: Verwendung von weicher Zellulose, die Vermahlung muß so durchgeführt werden, daß möglichst wenig Schleim entsteht. Die Deformation in der Querrichtung soll unter 2,5 Proz. und die Undurchnetzbarkeit soll ca. $^1/_2$ Stunde betragen. H.

Korshujew, A. S., G. A. Korenkowa und R. Tscheglokowa, **Metallisiertes Papier.** (Papier-Ind. [russ.: Bumaschnaja Promyschlennost] **16**, 28, 1938.)

Für das Anleimen von Al-Folien wird ein Leim, der mit 3proz. Na_2HPO_4 und $Na_2B_4O_7$ sowie 1,5proz. NH_4OH aus technischem Kasein hergestellt ist, empfohlen. Das Papier soll keine Säuren, Basen, Cl- und S-Verbindungen enthalten, die eventuell eine Korrosion der Folie hervorrufen könnten. H.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Komlin, N., und A. Konoplew, **Über Schnellmethoden zur Polymerisation und Oxydation von Leinöl.** (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **3**, 708, 1937.)

Die Polymerisation des Leinöls bei 340° führt zu einer Zunahme der Azidität, welche von ursprünglich 4,0 nach 20 Minuten auf 20,0 und nach 50 Minuten auf 38,3 gestiegen war. Etwas weniger nimmt der Säuregrad bei Anwendung eines schwachen Vakuums zu. Die Polymerisation wird durch die Luftverdünnung beschleunigt. Das Arbeiten im Vakuum ermöglicht die Anwendung hoher Temperaturen ohne Gefahr des Verderbens und der Selbstentzündung des Öls. Ein bei 125° 4—5 Stunden oxydiertes Öl zeigt kaum veränderte Azidität und Farbe. H.

Massterkow, T. A., **Über den Einfluß von Kolophonium auf die Schutz- und korrodierenden Eigenschaften von Schutzüberzügen.** (Naphta [russ.: Neft] Nr. 8, 21, 1937.)

Die Anstrichmasse wurde durch Lösen von Kolophonium in Vaseline bei 130—170° hergestellt. Es wurden Versuche mit dieser Anstrichmasse auf Kugellagerstahl in feuchter und mit NHO_3 gesättigter Luft gemacht. Die Masse eignet sich recht gut. H.

Ossnoss, J., I. Golowtschikow und K. Orlow, **Gewinnung von Lackleinöl.** (Öl u. Fett [russ.: Messloboinoshirowoje Djelo] **13**, 13, 1937.)

Hochwertiges Lackleinöl erhält man nach 2 Methoden: 1. Hydratation mit 2 Proz. 0,25proz. HCl während 30—40 Minuten, Neutralisation mit NaOH von 14° Be′ bei 50—70° während 35—40 Minuten, Bleichen mit 2 Proz. geglühter Bleicherde bei 95° bis 110°. 2. Hydratation wir nach 1., Neutralisation, Auswaschen der Seife, Trocknen im Vakuum, Bleichen wie nach 1. und Filtration in der Kälte. H.

Bosian, G., **Die Anwendung von Ölemulsionen in ihrer praktischen Bedeutung für die Blumen- und Gemüsegärtnerei.** (Gartenbauwiss. **12**, 510, 1939.)

C. M. Mally hatte 1917 in Südafrika Ölemulsionen als Frühtreibmittel bei Apfel-, Birnen- und Pflaumenbäumen angewandt und unter besonderen klimatischen Verhältnissen Erfolge gehabt. Bei Obstbäumen sind im europäischen Klima solche Erfolge bisher ausgeblieben. Dagegen beobachtete R. Wasicky 1933 ein Frühblühen von Hyazinten, wenn er der Nährlösung 1:100000 Lebertran zufügte, der mit Gummiarabikum emulgiert war.

Bosian bespritzte Triebkeime von Maiglöckchen mit einer 5proz. Leinölemulsion und erhielt größere und gleichmäßigere Blüten. Bei Spargel und Rhabarber wurde dadurch das Stengelwachstum gefördert. R. E. Lg.

Lottermoser, A. **Oberflächenspannung von Seifenlösungen.** (Angew. Chem. **52**, 61, 1939.)

Macht man die Bestimmungen mit dem Platinring von Lecomte du Nouy, so muß die Form und Größe der Vorratsgefäße und der Meßschale, Größe der über die Flüssigkeit herausragenden Glasoberfläche, ferner die Adsorptionswirkung des Meßplatindrahtes immer gleich gehalten werden. Denn sonst reichert sich an diesen in verschiedenem Maß das Aktive an.

Beim Altern bildet sich infolge geringer Hydrolyse etwas freie Fettsäure, welche die Oberflächenspannung wesentlich beeinflußt. Beim Arbeiten mit einem sehr kleinen Alkaliüberschuß kann dieser Fehler beseitigt werden. R. E. Lg.

Seidel, F., und A. Brösamle-Tübingen, **Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln und Farbstoffen** (III. Mitteilung). (Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 45, 1939.)

Verf. beschreiben die Darstellung von n-Oktadecyl-pyridinium-naphthionat, das als Netzmittel Anwendung finden kann. W. G. Benkendorff.

Needs, S. J., **Druckeinfluß auf die Viskosität von Schmierfilmen in schwerbelasteten Lagern.** (Trans. Amer. Soc. mech. Eng. **60**, 347, 1938.)

Bei den Mineralschmierölen ist bei steigender Belastung zu unterscheiden: a) Steiler Abfall des Reibungskoeffizienten, b) Minimum, c) Wiederanstieg des Reibungskoeffizienten.

Bei Rizinus-, Oliven- und Leichtöl ist c) nur ganz schwach angedeutet. Bei Glyzerin erfolgt auch im Gebiet von c) noch ein weiterer Abfall. R. E. Lg.

Bandel, G.-Höchst, **Die chemische Analyse der organischen Kunst- und Lackrohstoffe.** (Angew. Chem. **51**, 570, 1938.)

Genaue analytische Angaben über diese Stoffe, die in einer ausführlichen Tabelle aufgeführt sind. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Burowaja, L. N., **Fermentative Fällung der Pektine in Obst und Beerensäften.** (Biochemie [russ.: Biologitscheskaja Chimia] **3**, 522, 1938.)

Die aus trockenen Wicken-, Klee- oder Kartoffelblättern hergestellten Pektoselösungen können zur Klärung von Obst oder Beerensäften benützt werden. Zur Bestimmung der Pektosemenge kann man das Prinzip von Wohlgemuth (Menge der Fermentlösung, die unter Standardbedingungen eine Pektinlösung in 30 Minuten zum Gelatinieren bringt) benützen. 1 g trockene Wicken- und Kleeblätter enthalten 333 Einheiten und 1 g trockene Kartoffelblätter 167 Einheiten an Pektin. H.

Kudrjasewa, M. A., und M. N. Artenjewa, **Untersuchung der Abhängigkeit des Gelierungsvermögens des Pektins von seiner chemischen Zusammensetzung.** (Berichte der Lenin Acad. agric. Sci. Ser. III [russ.: Akademija sselskochosjasstwennych nauk im. Lenina] Nr. 15, 201.)

Verf. untersucht das Gelierungsvermögen des Pektins nach stufenweiser Abspaltung der OCH_3-Gruppen, des Ca und des Mg. Die Abnahme der OCH_3-Gruppen erniedrigt die Gelierungsfähigkeit. Die Reinigung des Pektins mittels Alkohol erniedrigt das Gelierungsvermögen sehr. H.

Kaiser, H., und W. Kern, **Über Tyloseemulsionen.** (Dtsch. Apotheker-Ztg. **53**, 702, 1938.)

Um mit wasserlöslichen Tylosen zu haltbaren Lebertranemulsionen zu kommen, muß man sie homogenisieren. Schütteln genügt, wenn man dem Lebertran 1,5 Proz. Tylose S 25 und 0,1 Proz. Saponin zugibt. R. E. Lg.

Steiner, G., **Die postmortalen Veränderungen des Rindermuskels bei verschiedenen Temperaturen, gemessen an seinem mechanischen Verhalten.** (Arch. Hygiene **121**, 193, 1939.)

Es war zu bestimmen, wie der Reifungsgrad des Fleisches durch Aufbewahrung bei tieferen Temperaturen beeinflußt wird. Dazu diente ein künstlicher Kauapparat, der die in bestimmter Weise gekochten Proben bis zur völligen Zerteilung quetscht.

Aus der Form der Diagramme kann man darauf schließen, daß die sich an das Absterben anschließende Autolyse die Muskelfaser unelastischer und brüchig macht, während sich das kollagene Bindegewebe nicht meßbar ändert.

Ablauf der Totenstarre und Autolyse, soweit sie sich im mechanischen Verhalten des Fleisches äußern, sind in hohem Grad abhängig von Alter und Geschlecht des Tieres. Der Muskel alter Tiere reift langsamer, Stiermuskel langsamer als Kuhmuskel. E. R. Lg.

Whitaker, R., und L. D. Hilker, **Die Viskosität von Eiskrem, hergestellt mit gewöhnlicher und überhitzter Magermilch.** (J. Dairy Sci. **21**, 569, 1938.)

Überhitzte kondensierte Magermilch verarbeitet sich schlecht bei der Eiskrembereitung wegen ihrer hohen Viskosität. Durch Homogenisieren kann die Viskosität dieser Milch herabgesetzt werden. Die Viskosität des Eiskrems wird dadurch nicht beeinflußt. R. E. Lg.

Pulkki, L. H., **Teilchengröße in Beziehung zu Mehleigenschaften und die Stärkezellen des Weizens.** (Cereal Chem. **15**, 749, 1938.)

Mittlere Zerkleinerung (Sieb $10 \times \times$) gibt besseres Brot als grobe und feine. Das betrifft sowohl Kruste wie Inneres. Bei zu weitgehender Mahlung wird das Innere grau. Die Saccharosebildung nimmt zu.

Die Körner der Weizenstärke sind umgeben von einer dünnen Haut, die sich mit Jod ebenfalls blau färbt, dagegen Kongorot-Färbung nicht annimmt. Diese Haut läßt sich mechanisch leicht entfernen. R. E. Lg.

Johnston, W. R., **Die Oxydierbarkeit von geröstetem Kaffee.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1284, 1938.)

Die Apparatur von Barcroft und Warburg (vgl. M. Dixon, „Manometric Methods", Cambridge University Press, 1934) wurde zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit der Aufgüsse von geröstetem Kaffee benützt. Ein schaler Geschmack tritt schon bei kleinen Sauerstoffmengen auf. Auch andere Faktoren (Feuchtigkeit, p_H, Temperatur) werden besprochen, die die Oxydierbarkeit des Kaffees beeinflussen. Pr.

Personius, C. J., und P. F. Sharp, **Adhäsion der Zellen der Kartoffelknolle unter dem Einfluß der Temperatur.** (Food Res. **3**, 513, 1938.)

Die Aufweichung des Kitts zwischen den Zellen kann durch Zug bestimmt werden. Jeder Temperatur entspricht ein gewisser Grad der Aufweichung, der auch bei längerer Einwirkung der gleichen Temperatur nicht zunimmt. Bei 75° ist die gleiche Zerreißbarkeit erzielt wie bei einer vollkommen gekochten Kartoffel. Die Verkleisterung der Stärke ist hierfür ohne Bedeutung. R. E. Lg.

Herrmann, E., **Beziehungen der Kolloidchemie zu Radebeul.** (Radebeuler Tagebl. 24. Dez. 1938.)

Ein wichtiger Abschnitt der Geschichte der Kolloidtherapie wird hier dargestellt. Auf der Suche nach einem zu bakteriziden Zwecken in die Blutbahn einzubringenden Silberpräparat wurde B. Credé aufmerksam gemacht auf das 1889 von Carey Lea zu photographischen Zwecken hergestellte kolloide Silber. Die einwandfreie Herstellung des Collargols gelang 1894 H. v. Hössle in der Chemischen Fabrik v. Heyden in Radebeul. Der landläufige Satz von der Nichtreproduzierbarkeit kolloidchemischer Reaktionen ist damit widerlegt, daß seit Jahrzehnten das Collargol in gleicher Teilchengröße und Teilchenform hergestellt wird. Von kolloiden Medikamenten wurden dann bei v. Heyden noch ausgearbeitet: „Hyrgol" (Hg), „Sulfidal" (S), „Protoferrol" (Fe), „Peremesin" (Ceroxalat, als Mittel gegen Seekrankheit usw.), das Röntgenkontrastmittel „Thorotrast" (ThO_2) und in Zusammenarbeit mit dem Frankfurter Kolloid-Institut die Silberpräparate „Adsorgan" und die „Silargetten". R. E. Lg.

n) Wasser.

Scheminzky, F., **Aufgaben und Leistungen des Forschungsinstituts Gastein.** (Photogr. u. Forschg **2**, 158, 1938.)

Unter anderen werden auch Traube'sche Ferrozyankupferzellen in Thermalwasser nach verschiedener Vorbehandlung des letzteren erzeugt. [Wer mit solchen gearbeitet hat, weiß, daß es kaum möglich ist, die Formen genau zu reproduzieren. Er wird deshalb den abgebildeten Formen keinen Wert für die Bäderkunde zuerteilen können. Ref.] R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Bowden, F. P., und L. Leben, **Wesen des Gleitens und die Analyse der Reibung.** (Nature, London **141**, 691, 1938.)

Das Gleiten zweier polierter Metallplatten aufeinander erfolgt ruckweise, auch dann, wenn sie eine Bedeckung mit Mineralöl haben. Nur bei Benutzung gewisser langkettiger Fettsäuren tritt gleichmäßiges Gleiten ein. R. E. Lg.

Narayana, P. Y., **Bohrschlamm. I.** (J. Indian Inst. Sci. Ser. A **21**, 169, 1938.)

Kleine Mengen NaOH, Na_2CO_3 oder Wasserglas vermindern, größere vermehren die Viskosität von Bohrschlamm. Im Gegensatz dazu bewirken sowohl kleine wie größere Mengen von Gerbstoffen eine Verminderung. R. E. Lg.

Amelin, A. G., **Vorrichtung zur Bestimmung von Nebeln und Spritzen.** (Betriebslab. [russ.: Sawodskaja Laboratoria] **7**, 878, 1938.)

Die zu bestimmenden Nebel werden durch einen Schlangenkühler durchgeleitet. Durch die auftretenden Zentrifugalkräfte werden die Tröpfchen und festen Bestandteile abgeschieden und können dann bestimmt werden. H.

Owtschinnikowa, J., **Die Herstellung NH_3-freien Wassers mittels Filtrieren durch Permutit.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **10**, 287, 1937.)

Filtriert man NH_3-haltiges Wasser (0,06—1,2 mg/Liter) durch eine 12 cm dicke Schicht von zerkleinertem Permutit mit einer Geschwindigkeit von 300 ccm/Stunde, so kann der NH_3-Gehalt zu 93—99,7 Proz. entfernt werden. Es wird eine für den täglichen Durchnetz von 7 Litern geeignete Anordnung beschrieben, die aus zwei durch einen Zylinder mit Permutitfüllung verbundenen Sammelflaschen besteht. H.

Charmandarjan, M. O., und Je. L. Kopeliowitsch, **Über den Einfluß des gesamten Porenvolums in Silikagelen auf die Adsorption von Schwefeldioxydgas.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **8**, 300, 1936.)

Die Sorptionsfähigkeit der Silikagele ist von der Verteilung der Porenradien abhängig, wobei der günstigste Radius bei $0{,}765 \times 10^{-7}$ cm liegt. Saure Gele besitzen die maximale Porenzahl in diesem Größengebiet. Ferner wird die Aktivität der Gele bei ihrer Fällung aus konzentriertem Wasserglas bei Zusatz von Metallsalzen untersucht. Am meisten wird die Aktivität durch Zusatz von Fe-Salzen erhöht. H.

Raduschkewitsch, L. W., **Über die Größe des Koagulationskoeffizienten von NH_4Cl-Rauchen.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **9**, 883, 1937.)

Verf. bestimmt den Koagulationskoeffizienten (K) von NH_4Cl-Rauchen. Für einen gegebenen Rauch ergab sich stets ein konstanter K-Wert. Für die einzelnen Destillationen variierte der Wert von K zwischen $2{,}6 \times 10^{-8}$ ccm/Minute. Die Schwankungen hängen nicht von der Gewichtskonstanz der Rauche ab und sind auch nicht durch die Versuchsmethodik bedingt. Die Schwankungen hängen wahrscheinlich von der Teilchenform und der Menge der durch die Teilchen adsorbierten Dämpfe, wie NH_3, HCl, H_2O, ab. H.

Ssaitschuk, W. S., und O. G. Narskich, **Die Bildung eines künstlichen Nebels auf Kernen der Feuchtigkeitskondensation.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 801, 1936.)

Es wird die Kondensationsfähigkeit von gasförmigen Körpern SO_2, NO_2, N_2O und HCl gegenüber Feuchtigkeit untersucht und die Beständigkeit der aus solchen aktiven Zentren entstehenden Nebel verfolgt. Zentren, die eine starke Verwandtschaft zum Wasser zeigen, bilden auch größere Nebeltropfen. Die Beständigkeit des Nebels erreicht für eine bestimmte mittlere Tropfengröße ihr Maximum. Die Versuche ergaben die Möglichkeit, künstliche Nebel unter besonderen Bedingungen im Laboratorium und in der Natur bei Anwesenheit von chemisch hygroskopischen Kondensationszentren der Feuchtigkeit zu erzeugen. H.

Alexejew, W. N., **Herstellung von aktiven Kohlen zur Sorption von Edelgasen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 617, 1937.)

Verf. untersucht die Aktivität der Kohle in Abhängigkeit von der verwendeten Karbonisierungsmethode im Hinblick auf ihre Eignung für die Sorption von Erdgasen. Die Temperatur bei der Karbonisierung ist auf die Aktivität ohne Einfluß. Durch Erhöhung der Karbonisierungsdauer kann die Aktivität der Kohlenpräparate so weit gesteigert werden, daß sie derjenigen der Aktivkohle gleichkommt und nur geringe Dampfmengen zur Endaktivierung erfordert. Bei einer verlangsamten Karbonisierung bei 250—280° wurde eine um 15—20 Proz. aktivere Kohle als gewöhnlich erhalten. Diese Kohle sorbierte 11,5—12 Vol. Erdgas auf 1 Vol. Kohle. H.

Gurwitsch, L. E., **Die Sedimentation eines zusammenfließenden Nebels.** (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskii Fisiki] **6**, 525, 1936.)

Es wird eine mathematische Näherungsbeziehung für die Sedimentationsgeschwindigkeit von Nebeln abgeleitet. H.

Klinow, S. A., und D. J. Ssytschew, **Die chemische Widerstandsfähigkeit von harten Filtermaterialien russischer Herkunft und ihre konstruktive Formung.** (Chem. Apparatebau [russ.: Chimitscheskoe Maschinostrojenie] **6**, 32, 1937.)

Für H_3PO_4, H_2SO_4, HCl bewährten sich Filterplatten aus Koksgrus, die mit Bakelitlack zu einer porösen Masse verarbeitet worden waren. Die Gewichtsabnahme beträgt in 5 Tagen 1—3 Proz. Die mechanische Festigkeit ist gut. HNO_3 zerstört die Filter verhältnismäßig schnell. H.

Denny, J. J., W. D. Robson und D. A. Irwin, **Die Verhütung von Silikose durch metallisches Aluminium. II.** (Canad. med. Assoc. J. **40**, 213, 1939.)

Ist 1 Proz. metallisches Al in höchstens 5 μ Teilchengröße (fettfrei) dem Quarzstaub beigemischt, so bleibt im Tierversuch die Silikose aus. Aus dem eingeatmeten Al bildet sich ein Hydroxyd, welches 1. auf die Quarzteilchen flockend wirkt, 2. gelöste SiO_2 adsorbiert, 3. die Quarzteilchen als wenig durchlässige Haut überzieht. Auch auf anderen Silikaten kann sich das gallertartige Material abscheiden. R. E. Lg.

Kinoshita, M., K. Uchiyama und T. Nakajima, **Durchdringung von Licht durch Nebel.** (Sci. Pap. Inst. physic.-chem. Res. **34**, 1681, 1938.)

Den meisten früheren Beobachtungen wird der Vorwurf gemacht, daß sie zu wenig auf die Größe der

Nebeltröpfchen und auf das Größenspektrum des Nebels Rücksicht genommen haben.

Die Messungen an künstlich erzeugten Nebeln aus gewöhnlichem und aus Seewasser von gleicher Tröpfchengröße werden hier mikrophotometrisch durchgeführt. R. E. Lg.

Wenusch, A., **Über das Auftreten von Lävoglukosan im Tabakrauch.** (Fachl. Mitt. Österr. Tabakregie **1938**, 4.)

Neben Stoffen von hohem Reduktionsvermögen wie Polyphenolen (Brenzkatechin) und Aldehyden treten im Tabakrauch auch Stoffe auf, die nicht Silbernitrat, wohl aber kochende Fehling-Lösung reduzieren. Zu dieser gehört das Lävoglukosan. R.E.Lg.

Wenusch, A., und R. Schöller, **Über den Einfluß der Schnittbreite des Tabaks auf die Menge der fest-flüssigen Bestandteile des Hauptstromrauches.** (Fachl. Mitt. Österr. Tabakregie **1938**, 5.)

Bei Verminderung der Schnittbreite des Zigarettentabaks steigt der disperse Anteil des Rauchs zuerst stark an, um dann wieder zu fallen. Während dieser flüssig-feste disperse Anteil bei der Zigarette bis zu 15 Proz. des verrauchten Tabaks erreichen kann, kommt er beim unzerschnittenen Blatt der Zigarre nur auf 5 bis 6 Proz. R. E. Lg.

Schöller, R., **Über den Gehalt des gasförmigen und des fest-flüssigen Anteils des Tabakrauches an Zyanwasserstoff.** (Fachl. Mitt. Österr. Tabakregie **1938**, 7.)

Die fest-flüssigen Bestandteile des sauer reagierenden Hauptstromrauches von Zigaretten enthalten keinen HCN, wohl aber die Gasphase. Im alkalischen Zigarrenrauch verteilt sich eine (höhere) Menge an HCN gleichmäßig auf die disperse und auf die Gasphase. R. E. Lg.

Molinari, E., **Reduktionsvermögen des Hauptstromrauches von Tabaken vor und nach der Hydrolyse.** (Fachl. Mitt. Österr. Tabakregie **1938**, 10.)

Beide Tabakarten enthalten im Rauch einen Anhydrozucker. Beim hydrolysierten Kondensat des Zigarettenrauchs ist er doppelt, beim Zigarrenrauch viermal so stark vertreten als ohne Hydrolyse. R. E. Lg.

Dönges, Ph., **Der „Höhenrauch" der isländischen Ausbrüche von 1783 in Deutschland.** (Natur u. Volk **69**, 48, 1939.)

1783 erschien in Frankfurt eine Schrift von J. L. Christ „Von der außergewöhnlichen Witterung des Jahres 1783, in Ansehung des anhaltenden und heftigen Höhenrauchs". Regen, Gewitter, Winde vermochten wochenlang nicht den Dunst zu vertreiben, von dem jetzt bekannt ist, daß er von isländischen Vulkanausbrüchen stammt. Christ betont die Trockenheit des außerordentlich feinen Staubes, den er für Höhenrauch hielt. R. E. Lg.

Kirkpatrick, G. M., **Die Flüssigkeit mitreißende Separatoren („Liquid Entrainment Separators").** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1207, 1938.)

Beschreibung eines besonders energisch wirkenden Separators, bei welchem eine Kombination der Wirkungen der Zentrifugalkraft und des Oberflächenkontaktes vorgesehen ist. Pr.

Kriegel, P., **Platten- und Rahmen-Filterprozesse.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1211, 1938.)

Reich illustrierte Beschreibung der neuesten Verbesserungen an solchen einfachen Filterpressen. Pr.

Hagenguth, K.-Berlin-Dahlem, **Über einen einfachen Schnelldialysator.** (Chem. Fabrik **12**, 76, 1939.)

Die Cellophanhülse wird von einem Glaskäfig getragen, der an einem Glasrohr angeschmolzen ist. Gerührt wird innen mit einem vierkantigen Glasstab, der an einem horizontalen Synchronmotor angeschlossen ist (100 U/Min.). Die Hülse taucht in einen Becher mit Wasserdurchfluß ein.

(Anm. d. Ref.: Das Prinzip der Anordnung des Glaskäfigs ist schon von H. Brintzinger bzw. L. Kratz beschrieben; vgl. Kolloid-Z. **66**, 183, 1934; **80**, 33, 1937; Chemiker-Ztg. **63**, 80, 1939.) Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Zeiger, K., **Kolloidchemische Untersuchungen an Epithelien.** (Z. Zellforschg **24**, 11, 1936.)

Zeiger tritt entschieden dafür ein, daß man aus fixierten Präparaten Schlüsse (aus Äquivalentbildern) auf die Zustände im Lebenden ziehen könne. Aus ihnen leitet er auch schwere Angriffe gegen die Vorstellungen von Unna über die Verhornung ab.

Zur Bestimmung der Ladungsverhältnisse in verschiedenen fixierten Epithelien dienten azidimetrisch abgestufte Lösungen je eines nicht umladbaren sauren und basischen Farbstoffes, in denen das Maximum des Dissoziationsrestes und damit der Umladebereich der einzelnen Elemente festgelegt wurde.

Aus den Bestimmungen der Strukturdichte wird der Schluß gezogen, daß bei der Differenzierung und Alterung der Zelle in mehrschichtigen Epithelien eine fortschreitende Synärese der Zellkolloide eintritt. Der unterschiedliche Verdichtungsgrad verschiedener Zelltypen wird anscheinend durch die charakteristische topographische Anordnung ihrer zelligen Bausteine und die davon abhängige Intensität des Betriebes- und Erhaltungsstoffwechsels gesteuert.

Die besondere Art der Protoplasmahysterese, die sich in der Plattenepithelzelle als Verhornung äußert, zeigt sich in einem stärkeren Ladungsrückgang der fixierten Kondensationsprodukte.

Entscheidend beeinflußt wird der kolloidchemische Ablauf der Verhornung durch die spezifische submikroskopische Struktur der Plattenepithelzelle. Sie ist gekennzeichnet durch eine besonders starke Entfaltung linearer Metastrukturen im Sinne von Seifriz (1928). R. E. Lg.

Hayasi, K., **Bestimmung von Kalzium im Mantel der Mollusken. I.** (Annot. Zool. Japan **17**, 95, 1938.)

Anbohrung der Schale und Verfolgung ihrer Regeneration. Fixierung des Ca durch Ammoniumoxalat-Lösung. (Es besteht hier Gefahr der Verlagerung des Ca und Änderung der Teilchengröße. Mikrotomschnitt-Veraschung wäre hier auch bei Studium der Schalenanlage angebracht. Ref.) R. E. Lg.

Davenport, H. A., und C. L. Kline, **Färbung von Paraffinschnitten mit Protargol.** (Stain Technol. **13**, 147, 1938.)

Paraffinschnitte von Nervengewebe werden behandelt mit einer Mischung von 5 ccm Ameisensäure, 10 g CCl_3COOH, 60 ccm n Butylalkohol, 20 ccm n Propylalkohol, darauf mit 0,5proz. Protargollösung. Reduktion der letzteren durch Amidol-Sulfit. R. E. Lg.

Hofmeister, L., **Studien über die Permeabilität vital gefärbter Pflanzenzellen. I.** (Z. wiss. Mikroskopie **55**, 393, 1939.)

Die Glyzerindurchlässigkeit der Zellen von

Elodea canadensis wird durch kurze Färbung mit Neutralrot kaum geändert. Durch stärkere Färbung wird die Permeabilität herabgesetzt. Es scheint ein Zusammenhang zu bestehen mit der Ausscheidung des Farbstoffs im Zellsaft in Form von Krümeln oder Körnchen. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Pinten, P.-Troisdorf, **Wasserbeständigkeit der Kunststoffe.** (Kunststoffe **28**, 233, 1938.)

Verf. verweist auf die Wichtigkeit der Untersuchungen über die Wasserbeständigkeit der Kunststoffe. Wasseraufnahme, die manchmal bis zur Lösung oder Quellung führt, kann bedingt sein durch kapillare Kräfte oder physikalische und chemische Adsorption und Absorption.

Hinsichtlich der Wasserbeständigkeit teilt Verf. die Kunststoffe in 5 Gruppen ein.

1. Wasserlösliche oder unbegrenzt quellbare Stoffe, z. B. Polyakrylsäure und einige Zellulosederivate.
2. Stark empfindliche, wie Kaseinprodukte, Vulkanfiber und Kunstholz.
3. Mäßig empfindliche, wie Cellon und bessere Hartpapiere.
4. Schwachempfindliche, wie Zelluloid und
5. nichtempfindliche, wie Polymerisate von Styrol, Butadien, Carbazol und Vinylchlorid.

Es wird über die Bedeutung der Oberfläche und den Einfluß der Wasseraufnahme auf das physikalische und chemische Verhalten der Kunstharze berichtet. Eine zuverlässige Beurteilung eines Kunstharzes in bezug auf seine Wasseraufnahme ist nur möglich durch Wiedergabe einer Zeit-Gewichtskurve bis zur Erreichung eines konstanten Wertes, wobei eine bestimmte Probekörperform zugrunde zu legen ist.
W. G. Benkendorff.

Vieweg, R.-Darmstadt, **Einige elektrische Messungen an Kunststoffen.** (Kunststoffe **28**, 240, 1938.)

Verf. beschreibt die Notwendigkeit der Verfeinerung von Messungen des Oberflächenwiderstandes, sowie des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Dauer-Erwärmung an Kunststoffen, bis zu einer Größenordnung von 10^{15} Ohm. Mit Hilfe von Kompensations- und Brückenanordnungen und entsprechenden statischen Anzeigeinstrumenten ist das ohne weiteres möglich.

Es wird weiter die Notwendigkeit betont, auch den Isolationswiderstand der Füll- und Trägerstoffe in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit zu messen. W. G. Benkendorff.

Pfestorf, G.-Berlin, **Einfluß thermischer Beanspruchungen auf die Eigenschaften der Kunststoffe.** (Kunststoffe **28**, 241, 1938.)

Neuere elektrische Messungen, die der Verf. und Mitarbeiter an Isolierstoffen aus Kunstharzen durchgeführt hat, haben gezeigt, daß es Kunststoffe gibt, deren elektrische Eigenschaftswerte sich bei erhöhten Temperaturen nicht ändern (z. B. reines Triazetat), und solche, bei denen die Werte durch thermische Beanspruchung geändert werden, also nicht reproduzierbar sind. Die Ursache für solche Änderungen kann einmal durch chemische Umwandlungen, z. B. fortschreitende Polymerisation oder Kondensation, oder physikalische Änderungen, z. B. des Feuchtigkeitsgehaltes oder Weichmacheranteils, bedingt sein. Solche durch Temperatureinfluß bedingten Veränderungen des Zustandes der Werkstoffe sind selbstverständlich unerwünscht. Die Messung des dielektrischen Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur ist ein Hilfsmittel zur Beurteilung der Werkstoffe. Gleichzeitig gibt das elektrische Meßverfahren die Möglichkeit, einen bequemen und empfindlichen Nachweis von Umwandlungsvorgängen chemischer oder physikalischer Natur in Kunststoffen zu erbringen. W. G. Benkendorff.

Manfred, O., **Grundsätzliches zu einer neuzeitlichen Kasein-Kunsthorn-Erzeugung.** (Kunststoffe **28**, 259, 1938.)

Das jetzt meist übliche Kneten ist „ein der gleichmäßigen Gefügebildung während des Formens offensichtlich entgegengesetzter Arbeitsvorgang". Hochmolekulare Stoffe wie Kasein können durch Reckung vergütet werden. Deshalb wird empfohlen, das entlüftend aufgearbeitete Labkasein einem Streckpreßverfahren zu unterwerfen, also Knetpreßarbeit zu vermeiden. R. E. Lg.

Hopp, H.-Ludwigshafen a. Rh., **Mischpolymerisate.** (Kunststoffe **28**, 289, 1938.)

Durch die verschiedenartigsten Anwendungsgebiete, die die Kunststoffe in neuerer Zeit gefunden haben, ist es auch nötig, Erzeugnisse mit den verschiedenst variierten Eigenschaften herzustellen, wie sie durch Polymerisation einfacher Monomerer nicht immer erhalten werden können. — Um eine Mischung zweier Hochpolymerer herzustellen, ist längeres Walzen oder Kneten bei höherer Temperatur erforderlich, das bringt die Gefahr eines Kettenabbaus mit sich. Besser ist die Mischpolymerisation.

Mischpolymerisate stellen keine Gemische der einzelnen Komponenten dar, sondern sind einheitliche neue Körper mit spezifischen Eigenschaften.

Für die Mischpolymerisation kommen dieselben Methoden wie für die einfachen Monomeren in Frage, doch übt die Polymerisationsmethode auf den Verlauf der Polymerisation starken Einfluß aus. Auch solche ungesättigten Verbindungen, die für sich keine Neigung zur Polymerisation zeigen, können zur Bildung echter Mischpolymerisate anregen, z. B. bildet sich aus Styrol und Maleinsäureanhydrid ein Mischpolymerisat, dem nach Wagner-Jauregg die Konstitution einer polymeren Styrol-Maleinsäure zukommt.

Einige Mischpolymerisate haben bereits großtechnische Verwendung gefunden. Buna S entsteht z. B. durch Mischpolymerisation von Styrol mit Butadien und Perbunan ist ein Mischpolymerisat von Akrylsäurenitril mit Butadien. Auch die Igelite (aus Vinylchlorid und Vinylazetat) sind echte Mischpolymerisate, die zelluloidähnliche Eigenschaften haben, aber absolut unbrennbar sind.
W. G. Benkendorff.

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., **Vom Aufbau des Kunststoff-Moleküls, Bedeutung der Konstitutionsaufklärung. 210. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen.** (Kunststoffe **29**, 1, 1939.)

Um die physikalischen Eigenschaften kristalliner Stoffe zu ermitteln, hat man als Hilfsmittel die Analyse und die röntgenographische Untersuchung. Um die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe, wie Zähigkeit, Elastizität, Festigkeit usw., in Beziehung zu ihrer Konstitution setzen zu können, sind grundsätzlich andere Methoden erforderlich. Es muß versucht werden, Größe und Gestalt der makromolekularen Stoffe zu ermitteln sowie ein möglichst genaues Bild über die Bindungsart der Atome zu gewinnen.

Bestimmungen der Molekülgröße und Gestalt sind aber im allgemeinen nur bei löslichen Produkten möglich, auch hier können Schwierigkeiten auftreten. Beim Lösungsvorgang kann es sich um molekulardisperse oder um kolloiddisperse Lösungen handeln, bei letzteren aber kann Zusammenlagerung zu Mizellen erfolgen. Während die Bestimmung der Größe der Makromoleküle bei molekulargelösten Stoffen sowie bei Molekülkolloiden leicht möglich ist, sind die Bestimmungen bei Mizellkolloiden oder bei Gemischen aus Molekül- und Mizellkolloiden noch unsicher.

Trotz der Schwierigkeiten konnte bereits festgestellt werden, daß zwei Arten von Makromolekülen zu unterscheiden sind, kugelförmige Makromoleküle „Sphärokolloide" (z. B. Glykogen und Polydivinylbenzol) und langgestreckte Fadenmoleküle, „Linearkolloide". Es konnten Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Molekülgestalt aufgestellt werden. Zu den Linearkolloiden gehören die Kunststoffe, die sich durch besondere Festigkeit und Elastizität auszeichnen.

Es wird weiter über Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und der Zähigkeit sowie der Reiß- und Knickbruchfestigkeit berichtet, wobei auf die technische Bedeutung dieser Untersuchungen verwiesen wird.

Die Untersuchung der unlöslichen, makromolekularen Kunststoffe bietet dagegen große Schwierigkeiten, bisher können Aussagen über ihren Bau nur aus ihrer Entstehung und durch Vergleich mit ähnlich gebauten löslichen Stoffen gemacht werden.

Abschließend verweist Verf. auf die Probleme, die dem organischen Chemiker noch auf dem Kunststoffgebiet gestellt sind. W. G. Benkendorff.

Raalf-Troisdorf, **Die mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften der Kunststoffe.** (Kunststoff-Technik u. Kunststoff-Anwendung **9**, 4, 1939.)

Verf. gibt eine ausgezeichnete Einführung in die Chemie und Physik der Kunststoffe. Der auf dem Gebiete der plastischen Massen tätige Fachmann wird wohl wenig Neues in dem Aufsatz finden, ein aufmerksames Lesen dieser Arbeit wird sich aber demjenigen Fachgenossen empfehlen, der einen guten zusammenhängenden Überblick über Darstellung und Eigenschaften der plastischen Massen sowie über die Probleme der Kunststofforschung erhalten will.

Nach der Einteilung der Kunststoffe in 1. von hochmolekularen Naturstoffen abgewandelte Kunststoffe und 2. aus niedrigmolekularen Naturstoffen aufgebaute hochmolekulare Kunststoffe, wird zunächst über die allgemeinen physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe berichtet. Es werden weiter die wichtigsten Kunststoffe, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie ihr Verwendungszweck ausführlich beschrieben, wobei oftmals die Handelsbezeichnung erwähnt wurde.

Zum Schluß geht der Verf. auf das Problem der Mischpolymerisation ein und beschreibt einige bewährte Mischpolymerisate, die bereits technische Bedeutung erlangt haben. W. G. Benkendorff.

Schwarz, A.-Ludwigshafen, **Oppanol B., ein neuer polymerer Kohlenwasserstoff.** (Kunststoffe **29**, 9, 1939.)

Es wird über diesen neueren Kunststoff, der teilweise dem Rohkautschuk ähnliche Eigenschaften besitzt, ausführlich berichtet. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften, das Verhalten in Lösung sowie die Kombinationsmöglichkeit mit Verdickungs- und Weichmachungsmitteln werden erläutert.

Hochpolymere Oppanolprodukte finden ausgedehnte Verwendung als chemikalienfeste Auskleidung von Apparaturen, für Säureschutzanzüge, Dichtungen, in der Elektrotechnik und in der Gummiindustrie. W. G. Benkendorff.

Klingelhöffer, H., und H. Müller-Darmstadt, **Optische Oberflächenprüfung von Kunststoffen.** (Kunststoffe **29**, 14, 1939.)

Vielfach wird vom Verbraucher die Oberflächenbeschaffenheit bzw. der Glanz als Maß für die Güte eines Kunststoffes herangezogen. Verf. messen deshalb die Rückstrahlung und Streuung von polarisiertem und farbigem Licht an Kunststoffen. Die Messungen lassen bereits erkennen, daß es entsprechend den Verfahren der Metalloptik auch möglich ist, die Grenzflächenfragen bei Kunststoffen von der optischen Seite aus zu untersuchen, was technische Bedeutung erlangen kann. W. G. Benkendorff.

Houwink, R.-Eindhoven, Holland, **Die Viskosität in konzentrierter Lösung.** (Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 472, 1938.)

Verf. berichtet zusammenhängend über die formelmäßige Erfassung der Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration bei höherkonzentrierten Lösungen hochpolymerer Stoffe. W. G. Benkendorff.

Houwink, R., und P. N. Heinze, **Plastometrie synthetischer Harze.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 680, 1938.)

Zur Bestimmung der Härtung und der Geschwindigkeit des Hartwerdens synthetischer Harze dient das Plastometer nach Schopper-Houwink, das eingehend beschrieben wird. Besondere Vorrichtungen dienen zur Herstellung von Polymerisaten bei $> 80°$. Pr.

Ssidjakin, S. A., **Die optimale Feuchtigkeit der Torfhydromasse und die Methode zur Bestimmung ihrer Reifheit für ihre Formung.** (Torf-Ind. [russ.: Torfjana Industrija] Nr. 5/6, 12, 1937.)

Die optimale Feuchtigkeit der Torfmasse bei der Formung hängt vom Zersetzungsgrad und Bearbeitungsgrad des Torfes sowie von der Größe des Formkörpers ab. H.

Asparjewa, N., P. Solotarew und Je. Schilow, **Ein Fall der Divinylpolymerisation im elektrischen Wechselfeld.** (Caoutchouc and Rubber [russ.: Kautschuk i Resime] Nr. 7/8, 37, 1937.)

Läßt man elektrische Entladungen durch flüssiges Divinyl hindurchgehen (Funkenlänge 6,5 cm), so erhält man nach 22 Stunden ein festes Polymerisationsprodukt. Bei Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Divinyldampf entstehen niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, aber keine festen Polymeren. H.

Shebrowski, W., und G. Ssokolow, **Über Lösungsmittel für Glyptalharze.** (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **3**, 85, 1937).

Es werden Rohspiritus, Azeton, Methyläthyl-Azeton, Äthyl-, Buthyl-, Amylazetat, Dichloräthan, CCl_4, Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl, Crackbenzin, Blaugasbenzin und Gemische dieser Stoffe auf ihr Lösungsvermögen für Glyptalharze untersucht. H.

Bücherbesprechungen.

Rohstoff-Fragen der Deutschen Volksernährung. Von W. Ziegelmayer. 3. verbesserte Auflage. XII, 317 Seiten. (Dresden 1939, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis RM 11.—, geb. RM 12.—.

Das Erscheinen der 3. Auflage des wohlbekannten Buches in so kurzer Zeit beweist eindeutig seinen großen Wert. Da der Inhalt des Buches anläßlich des Erscheinens der früheren Auflagen schon eingehend gewürdigt worden ist (siehe Kolloid-Z. **81**, 350, 1937), genügt hier der Hinweis, daß die neue Auflage an verschiedenen Stellen Verbesserungen und Erweiterungen aufzuweisen hat. Wo. Ostwald (Leipzig).

Tautomerie und Mesomerie. Von Dr. phil. Bernd Eistert. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Heft 40. 204 Seiten. (Stuttgart 1938, Verlag Ferd. Enke.) Preis geh. RM 14.—.

Dem Verfasser gebührt Dank dafür, daß er es unternommen hat, eine zusammenfassende Darstellung über die Elektronentheorie der Valenz zu schreiben. Die neuesten Ergebnisse der Quantenmechanik sind dabei verwendet; trotzdem ist das Buch von einem Chemiker und für den Chemiker geschrieben. Die Schrift füllt eine fühlbare Lücke aus und wird dem Zustande ein Ende bereiten, daß der deutsche Chemiker — im Gegensatz zu seinen angelsächsischen Kollegen — nur zögernd die Erkenntnisfortschritte benutzt, die die Elektronentheorie von Kossel und Lewis und deren Weiterentwicklung in den letzten zwei Jahrzehnten zweifellos gebracht hat. Von diesen Erkenntnissen sind vor allem drei von besonderer Wichtigkeit, weil sie über die Kekulé'sche Strukturtheorie hinausführen: 1. Die Existenz von einsamen Elektronenpaaren an Halogen, Sauerstoff, Stickstoff und unter Umständen auch an Kohlenstoff, die für die Reaktionsfähigkeit von Molekülen entscheidend sind. 2. Die Deutung der von einer Doppelbindung völlig verschiedenen „semipolaren Bindung", wie sie in Aminoxyden oder Sulfonen vorliegt. 3. Die von der Quantenmechanik geforderte und chemisch sehr plausible Erscheinung der „Mesomerie". Hierunter versteht man bekanntlich einen formelmäig nicht ausdrückbaren Zwischenzustand eines Moleküls zwischen zwei oder mehr Grenzformeln, die sich lediglich durch verschiedene Bindungen, d. h. verschiedene Lage der Valenzelektronen, nicht aber durch eine verschiedene Lage von Atomen unterscheiden. Gerade dieser Erscheinung, von der Sidgwick geschrieben hat, daß es die wichtigste Entdeckung der theoretischen Chemie seit der Koordinationslehre von Werner sei, ist der Hauptteil des Buches gewidmet.

Die Schrift zerfällt in zwei Hauptteile, nämlich erstens in die sehr klare, von den Begriffen Wertigkeit und Bindigkeit ausgehende Einführung in die Elektronentheorie und zweitens in die Anwendung der dabei gewonnenen Vorstellungen auf Probleme der organischen Chemie, z. B. Reaktionsmechanismen, Molekülverbindungen, Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe usw. Jeder wird aus dem Buch eine Fülle von Anregungen entnehmen, auch dann, wenn er nicht mit allen Einzelheiten des zweiten Teils einverstanden ist. Denn — und darauf ist vielleicht nicht genügend hingewiesen worden — auch Elektronenformeln haben Grenzen in ihrer Anwendbarkeit auf chemische Umsetzungen, vor allem deswegen, weil sie keine Voraussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten erlauben und weil diese ja letzten Endes für den Verlauf von Reaktionen entscheidend sind. Trotzdem wird niemand das Buch entbehren können, der tiefer in Fragen der theoretischen — und damit auch der angewandten — organischen Chemie eindringen will. Criegee (Karlsruhe).

Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Herausgegeben von E. Mellanby-London, und L. Ruzicka-Zürich. Band 2. Bearbeitet von G. Bertrand-Paris, H. Brockmann-Göttingen, J. W. Cook-London, V. Deulofen-Buenos Aires, A. J. Haagen-Smit-Pasadena/Cal., W. N. Haworth-Birmingham, E. L. Hirst-Bristol, B. A. Houssay-Buenos Aires, P. Karrer-Zürich, J. D. King-Sheffield, V. Korenchevsky-London, A. Lacassagne-Paris, M. Mellanby-London, E. Rominger-Kiel. XV, 520 Seiten mit 95 Figuren. (Leipzig 1939, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 33.—, geb. RM 34.—.

Bei Besprechung des 1. Bandes dieser Sammlung schrieb der Berichterstatter: „Einige bekannte deutsche Chemiker, deren Namen man unter den Mitarbeitern vermißt, werden hoffentlich in späteren Bänden zu Worte kommen." Dieser Wunsch ist leider in keiner Weise in Erfüllung gegangen. Im Gegenteil, an die Stelle des bisherigen Herausgebers Stepp-München ist E. Mellanby-London getreten, und die deutsche Chemie ist nur noch durch einen — übrigens ausgezeichneten — Beitrag vertreten. Es ist merkwürdig, daß eine Sammlung von Fortschrittsberichten in Deutschland erscheint, an der kein deutscher Herausgeber und nur eine verschwindende Zahl deutscher Mitarbeiter beteiligt ist. Der Anteil der einzelnen Nationen an der Vitamin- und Hormonforschung dürfte in der Auswahl der Mitarbeiter jedenfalls nicht richtig zum Ausdruck gelangt sein.

In dem Band werden folgende Gebiete behandelt: Vitamine und Zahnkaries (Mellanby und King). Die Chemie der antirachitischen Vitamine (Brockmann). Physiologie und Pathologie des D-Vitamins (Rominger). Die Chemie der Askorbinsäure und ihrer Analogen (Haworth und Hirst). Die physiologische Bedeutung des Mangans und anderer spurenweise in Organismen enthaltenen Metalle (Bertrand). Chemie und biologische Eigenschaften der krebserregenden Verbindungen (Cook). Die Beziehungen zwischen den Sexualhormonen und der Krebsbildung (Lacassagne). Chemie und Sekretion des Insulins (Houssay und Deulofen). Über die Physiologie und Chemie der pflanzlichen Wuchshormone (Haagen-Smit). Über die Chemie der Flavine (Karrer). Der Bisexual- und andere Effekte der reinen männlichen Sexualhormone auf weibliche Tiere (Korenchevsky). Langenbeck (Greifswald).

Praktische Einführung in die Physikalische Chemie. Von Lothar Wolf und Hans-Georg Trieschmann. I. Teil: Moleküle und Kräfte. 114 Seiten, 32 Abbildungen. (Braunschweig 1937, Verlag Friedr. Vieweg u. Sohn.) Preis RM 4.80. — II. Teil: Die chemische Reaktion. 172 Seiten, 24 Abbildungen. (Braunschweig 1938, Verlag Friedr. Vieweg u. Sohn.) Preis RM 7.—.

Die vorliegende Einführung in das praktische Arbeiten der Physikalischen Chemie geht in ihrem Aufbau insofern neue Wege, als zunächst gewissermaßen die mikroskopische Betrachtungsweise im Hauptabschnitt „Molekül und Kraft" und dann die makroskopische Betrachtungsweise im Hauptab-

schnitt „Die chemische Reaktion" behandelt werden. Der erste Teil gliedert sich in folgende Unterabschnitte: Elektronen, Ionen, Atome und Moleküle; Gase; Flüssigkeiten. Jeder Unterabschnitt ist gegliedert in eine Darstellung der Grundlagen und anschließend die Ausführung der entsprechenden Versuche, bei denen im ersten Abschnitt Untersuchung von Gestalt und Struktur im Vordergrunde stehen.

Der zweite Teil gliedert sich in die Abschnitte: Ionen in Flüssigkeiten (Vorgänge an den Elektroden einerseits, Vorgänge im Elektrolyten anderseits); Moleküle in Oberflächen; chemische Reaktion.

In einer Zeit, in der die stärkere Betonung des physikalisch-chemischen Praktikums und die Erlernung der wichtigen physikalisch-chemischen Meßmethoden mit Recht immer mehr anerkannt wird, ist diese moderne und sorgfältige Anleitung sehr zu begrüßen. Sie setzt ein sorgfältiges Studium der knapp, aber übersichtlich gebrachten Grundlagen voraus. Friedrich Müller (Dresden).

Grundlagen der Atomphysik. Eine Einführung in das Studium der Wellenmechanik. Von Hans Adolf Bauer. X, 250 Seiten mit 154 Abb. (Wien 1938, Verlag von Julius Springer.) Preis brosch. RM 12.60.

Die dem Büchlein zugrunde liegende Idee ist neu und gut: Es beginnt nicht in der althergebrachten Weise mit dem Wasserstoffatom, das ja längst nicht mehr das zentrale Interesse beansprucht wie etwa im Jahre 1913. Vielmehr wird entsprechend den heutigen Kenntnissen mit den Eigenschaften der Elementarteilchen begonnen, dann zu den zusammengesetzten Kernen übergegangen und erst auf S. 88—144 die Elektronenhülle des Atoms besprochen. Ein weitergehender Aufbau zu den Molekülen, der in einem umfangreicheren Werke hier folgen müßte, wird dem engen Rahmen entsprechend unterdrückt. (Einiges dazu wird im 3. Kapitel nachgeholt.) Auch von der zusammenhängenden Materie wird einzig eine Eigenschaft benutzt: nämlich die Periodizität der Kristallgitter, die als experimentelles Hilfsmittel für die Beschreibung der Wellennatur der Materie dient (S. 145 bis 178). Damit ist dann das nötige anschauliche und experimentelle Material zusammengetragen, auf dem sich der Bau der Quantenmechanik erhebt. Ihm ist das dritte, theoretische Kapitel (S. 179—235) gewidmet, in dem entsprechend dem Charakter des Buches nur die wichtigsten Dinge hervorgehoben werden.

Das Buch ist in der Anlage recht gut und jedem zu empfehlen, der von dem behandelten Gebiet dasjenige Wissen erwerben möchte, das heute zur allgemeinen Bildung eines jeden Physikers gehört oder doch gehören sollte. Im einzelnen hat der Referent einige kleinere Mängel zu beanstanden. Daß der Verf. das „Mesotron" noch nicht erwähnt, kann man ihm kaum zum Vorwurf machen, obwohl dessen Existenz jetzt wohl endgültig gesichert ist und dementsprechend das Ultrastrahlungskapitel heute wesentlich anders geschrieben werden müßte als noch vor einem halben Jahr. Sehr schön ist die auf S. 46—50 gegebene Zusammenstellung über die Entdeckungsgeschichte der chemischen Elemente, auch wenn die Entdeckung des Pa vom Druckfehlerteufel statt Hahn einem Herrn „Halin" zugeschrieben wird. Auch statt Abb. 131, S. 178 hätte man vielleicht eine weniger umstrittene Figur wählen können. Daß bei den Transuranen auf S. 71 nur die eine der drei isomeren Reihen erwähnt wird, bedeutet eine Vereinfachung, bei der das wesentlichste Problem verschwiegen wird. Solche kleine Beanstandungen schmälern aber kaum den Wert des Büchleins. S. Flügge (Berlin-Dahlem).

Die Darstellung der Metalle im Laboratorium. Von Prof. Dr. Herbert Funk-München. VIII, 183 S. mit 11 Abbild. (Stuttgart 1938, Verlag von Ferdinand Enke.) Preis geb. RM 9.80.

Nach einer kurzen Schilderung der bei der Metallherstellung häufig verwendeten Operationen werden von fast allen Metallen einige Darstellungsmethoden, wenn erforderlich auch die Reindarstellung, mit allen bei der praktischen Durchführung notwendigen Angaben geschildert. Nicht behandelt wurden die seltenen Erdmetalle, Cer ausgenommen. Es werden von den einzelnen Elementen jeweils die Häufigkeit, Vorkommen, Eigenschaften und die wichtigsten Legierungen angegeben. Bei fast allen Metallen wird auch die Herstellung der kolloiden Form behandelt. Die Fülle der sorgfältig zusammengestellten Vorschriften, die Reichhaltigkeit der Angaben über die Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen und nicht zuletzt auch die Zusammenstellung der einschlägigen Literatur werden das sehr flüssig und klar geschriebene Werk für alle auf diesem Gebiet Arbeitende unentbehrlich machen. F. Fehér (Dresden).

Moore, Schlamme, Erden (Peloide). Ihre Naturgeschichte sowie ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften und Wirkungen. Von Dr. W. Benade. [Band 10 der Sammlung „Der Rheumatismus". Herausgegeben von Prof. Dr. R. Jürgens-Berlin.] XII, 148 Seiten mit 30 Abbildungen. (Dresden 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 9.—.

Angesichts der zunehmenden Verwendung von Peloiden in der ärztlichen Praxis ist es besonders begrüßenswert, daß der Verfasser in vorliegendem Buch eine zusammenfassende Darstellung ihrer Naturgeschichte, Verwendung und Wirkungsweise gegeben hat. — Die Abhandlung gliedert sich in 6 Hauptabschnitte: 1. Geschichtlicher Überblick, 2. Definition und Einteilung der Peloide, 3. Geologische Entstehung, 4. Chemische Eigenschaften, 5. Physikalische Eigenschaften, 6. Technik der Peloidanwendung.

Unter exakter Trennung von Vermutung und gesicherter Erkenntnis wird die Frage nach der Wirkungsweise der Peloide vom chemischen und physikalischen Standpunkt aus behandelt, wobei auf kolloidchemische Fragen vielfach Bezug genommen ist. Besondere Bedeutung wird dabei den thermophysikalischen Wirkungen zuerkannt, die mit dem kolloiden Zustand der betr. Medien ursächlich zusammenhängen. Als Kennzeichen des kolloiden Zustandes werden Sedimentvolumen, Wasserkapazität, Dispersitätsgrad, Oberflächenspannung, kapillares Steigvermögen, Sorptionsvermögen und Plastizitätszahl genannt und ihre Bestimmungsweise unter Anführung der einschlägigen Literatur kurz beschrieben. — Chemische Wirkungen sind besonders dann zu erwarten, wenn wasserlösliche Stoffe in größerer Menge vorliegen, wie es bei den „Mineralmooren" der Fall ist. Bei den anderen Peloiden, wie z. B. den Sapropelen, Gyttjen, Schlicken, Quellenschlammen und besonders den Heilerden ist mit einer chemischen Wirkung dagegen nur in vereinzelten Fällen zu rechnen. Für praktische Zwecke wichtig ist der Hinweis, daß sich aus der Kenntnis der Wasserkapazität bzw. der Plastizitätszahl Anhaltspunkte für die bei Packungen bzw. Bädern geeignete Konsistenz ergeben. — An vielen Stellen wird auf die erst kürzlich erschienenen international vereinbarten

Richtlinien für die Untersuchung der Peloide Bezug genommen.

Ihren besonderen Wert erhält die Abhandlung dadurch, daß viele eigene Erfahrungen des Verfassers mitverarbeitet sind und daß — wo es nötig ist — auch die noch bestehenden Lücken unserer Kenntnisse klar aufgezeigt werden. Das Studium der vorliegenden Abhandlung dürfte nicht nur für den Leser dieser Zeitschrift, sondern darüber hinaus auch für Geologen, Mineralogen, Botaniker, Torffachleute, ferner für die Zweige der angewandten Chemie, insbesondere Agrikulturchemie, Brennstoffchemie und nicht zuletzt für den Arzt und Balneotherapeuten von großem Wert sein. Durch seine klare und sachliche Darstellungsweise erscheint das Buch zudem geeignet, auch fernerstehende Kreise mit den Aufgaben und Zielen der Peloidforschung vertraut zu machen.

S. W. Souci (München).

Bitumenemulsionen im Straßenbau. Teilweise abgeänderte und erweiterte deutsche Ausgabe des englischen Buches „Modern Road Emulsions". Von Dr. Garner. (Berlin SW68 1936, Allgem. Industrieverlag Knorre & Co., K.-G.) Preis RM 8.50, geb. RM 9.50.

In seinem Vorwort sagt der Übersetzer: „Es fehlt uns in Deutschland ein Buch, das in so vollkommener und umfassender Weise die Bitumenemulsionen und ihre Verarbeitungstechnik im Straßenbau behandelt. Das Buch dürfte hier sicherlich eine bisher bestehende Lücke ausfüllen." Mit diesen Worten ist der Wert des Buches in richtiger Weise hervorgehoben, denn es ist darin zum erstenmal zusammenfassend über Bitumenemulsionen alles gesagt, was daran interessiert. Ausgehend von der geschichtlichen Entwicklung der bituminösen Straßenbaumaterialien und insbesondere der Emulsionen wird zunächst die Gewinnung des Bitumens als des Ausgangsmaterials für Emulsionen geschildert. Eine Beschreibung des Wesens der Emulsionen, ihrer Herstellung, ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihres Verhaltens auf der Straße während des Zusammenbringens mit dem Gestein schließt sich an. Durch die Besprechung der verschiedenen Anwendungsverfahren von Emulsionen im Straßenbau, der für die Bearbeitung nötigen Geräte usw. wird die große Bedeutung der Bitumenemulsionen für die neuzeitliche Straßendeckenherstellung hervorgehoben. Den Schluß bilden Untersuchungsverfahren, Beschaffenheitsvorschriften der verschiedenen Länder usw.

Obwohl die englische Ausgabe, deren Übersetzung hier vorliegt, aus dem Jahre 1933 stammt, kann trotzdem nicht gesagt werden, daß das gebotene Material veraltet wäre. Denn die außerordentlich rasche Entwicklung, die die Straßenbauemulsionen anfangs durchgemacht haben, war damals in der Hauptsache abgeschlossen. Noch mehr war das der Fall im Jahre 1936, in dem die deutsche Ausgabe herauskam, die gegenüber der englischen Abänderungen und Erweiterungen nach dem jüngsten Stand der Technik erfahren hat.

Die Darstellung des ganzen Emulsionsgebietes ist im allgemeinen vollständig, übersichtlich und klar. Das hindert aber nicht, daß der deutsche Leser teilweise anderer Ansicht ist als der englische Herausgeber. Z. B. kann der deutsche Leser noch immer nicht mit der von den Engländern aufgestellten Theorie, nach der die Hauptursache des Emulsionszerfalls die Verdunstung ist, einverstanden sein, weshalb er auch weiterhin die auf dieser Theorie aufgebaute Stabilitätsprüfung ablehnen muß u. dgl. Übrigens haben dort, wo die deutschen Anschauungen mit den englischen nicht übereinstimmen, die Bearbeiter der deutschen Ausgabe in ausführlichen Anmerkungen auf den deutschen Standpunkt hingewiesen. Die deutsche Übersetzung ist gut bis auf einige Kleinigkeiten, die in einer etwaigen Neuausgabe leicht zu ändern wären (z. B. kolloidal, Definition der Brown'schen Bewegung, Definition der Begriffe Koagulation und Peptisation). Allen, die sich mit Bitumenemulsionen beschäftigen, kann das Buch empfohlen werden. W. Riedel (Dresden).

Handbuch der künstlichen plastischen Massen. Von Dr. O. Kausch. 584 Seiten. (München 1939, Verlag J. F. Lehmann.) Preis RM 28.–, geb. RM 30.–.

Die Herstellung plastischer Massen hat seit dem wirtschaftlichen Wiederaufbau Deutschlands, der vor einigen Jahren begonnen hat, einen lebhaften Aufschwung genommen. Eine Fülle von Patenten auf dem Kunstharzgebiete, die einerseits die Herstellung von Ersatzstoffen für verschiedene Rohstoffe vorschlagen und die anderseits die Darstellung völlig neuartiger Produkte beschreiben, die den Naturstoffen zum Teil weit überlegen sind, beweist die rastlose Tätigkeit der auf dem genannten Gebiete tätigen Fachleute. Die vielfachen neuen Verfahren sind in der Literatur nur weit verstreut aufzufinden. Aufgabe des vorliegenden Handbuches ist es, wie der Verf. im Vorwort zur 2. Auflage sagt, dem Fachmann von den Neuerungen der einschlägigen Patentliteratur Kenntnis zu geben.

Es kann als sehr erfreulich bezeichnet werden, daß sich Verfasser und Verlag nunmehr zu einer Neuauflage des Handbuches der plastischen Massen, das schon bei seiner ersten Auflage starke Beachtung fand, unter Hinzufügung der neuesten Patentliteratur entschlossen haben.

Das Buch enthält eine nach Ausgangsmaterialien geordnete Zusammenstellung und Beschreibung aller wichtigen Patente auf dem Gebiete der plastischen Massen. Jedem Abschnitt wurde eine sehr knapp gehaltene Einführung vorangestellt. Eine tabellarische Übersicht der Warenzeichen und Handelsbezeichnungen erleichtert die Auffindung eines gesuchten Kunststoffes. Dem auf dem Gebiete der plastischen Massen tätigen Fachmann der Praxis und der Wissenschaft, dem Chemiker, Physiker und Ingenieur wird dieses Handbuch manche Anregung geben und ein unentbehrliches Nachschlagewerk sein.

W. G. Benkendorff (Berlin).

Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten. Von Prof. Dr. A. Merz. (Technische Fortschrittsberichte, Band 44.) VIII, 49 Seiten, mit 6 Bildtafeln und 33 zum Teil farbigen Abbildungen. (Dresden 1939, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis RM 5.—, geb. RM 6.—.

Diese kleine Schrift zeigt neue Wege auf dem Gebiete der Untersuchung von gefälltem Kalziumkarbonat. Kreide, die eine mannigfaltige Verwendung in der Industrie findet, wird außerdem in der kosmetischen und Gummiwarenindustrie auch von den Zigarettenpapierherstellern in großen Mengen verarbeitet, wobei jede der Industrien bestimmte Anforderungen an sie stellt. Eine Schrift, welche die Untersuchungsverfahren dieses für die Industrie wichtigen Materials nach neuzeitlichen Gesichtspunkten ent-

hält, gab es bis jetzt in Deutschland nicht. Der Verf. hat diese Lücke ausgefüllt. Es ist ihm gelungen, die metallkundlichen Arbeitsmethoden auf dieses Gebiet anzuwenden und brauchbare Arbeitsweisen auszuarbeiten. Die verschiedenen Kapitel; Schlemmanalyse, mikroskopische Prüfung der Korngröße, Prüfung der Polierfähigkeit, Härtebestimmung, Prüfung der spezifischen Lockerheit, Messung des Farbgrades und die Absorptionsfähigkeit sind leicht faßlich beschrieben und klar dargestellt, so daß gut danach gearbeitet werden kann. Wenn auch, wie der Verfasser in seinem Vorwort bemerkt, die exakte Forschungsarbeit noch viele Fragen zu klären hat und die beschriebenen Methoden in mancher Beziehung verfeinert werden müssen, so geben die hier beschriebenen Verfahren schon die Möglichkeit, die Qualität der Kreiden beurteilen und auf ihre Anwendungsmöglichkeiten prüfen zu können. Das schön gestaltete Büchlein wird allen für dieses Gebiet Interessierten willkommen sein.

C. Pyriki (Dresden).

Sprechsaal-Kalender für Keramik, Glas, Email 1939. 318 Seiten. (Coburg 1939, Verlag des Sprechsaal, Müller u. Schmidt.) Preis geb. RM 2.50.

Dieser Kalender bewährt sich immer wieder als Nachschlagewerk für Gebiete, für die er ursprünglich nicht bestimmt war. Eingeleitet wird er diesmal durch die „Industrie der Steine und Erden im Vierjahresplan" von Dr. Klose.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

VDI.-Beiheft. Verfahrenstechnik. Folge 1939, Nr. 1. 38 Seiten mit 59 Abbildungen. (Berlin 1939, Verein deutscher Ingenieure.) Preis brosch. RM 2.75, für VDI.-Mitglieder RM 2.50.

Eine für die Technik wichtige Arbeit wird von A. Magnus und F. Teller vorgetragen. An Silikagel und Aktivkohle wurde die Adsorption einiger Gase und Dämpfe, teils in reiner Form, teils in Mischungen bei 700 bzw. 270 mm Hg bestimmt. Stoffe, die ein Brückensauerstoffatom enthalten, zeigen besonders starke Adsorption am Silikagel. Das äußert sich noch stärker bei Mischung mit weniger adsorbierbaren Stoffen. Bei der Adsorption der reinen Stoffe an Kohle zeigt sich meist ein Anstieg mit der Länge der Kohlenstoffkette. Hier lassen sich bei Mischungen keine Schlüsse ziehen aus den Einzeladsorptionen. E. Kirschbaum und F. Gerstner bringen Gleichgewichtskurven, Siede- und Taulinien von Alkohol—Wasser-Gemischen, die für die Destillier- und Rektifiziertechnik bedeutsam sind. — H. Hausen und R. Schlatterer warnen davor, größere Hoffnung auf die Ultrazentrifuge zu setzen, wenn es sich um Trennung von Gasgemischen handelt.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die neuen Werkstoffe im Farbenhandel. Von Hans Hebberling. 60 Seiten. (Berlin 1938, Union Roth u. Co.) Preis kart. RM 2.60.

Die kleine Broschüre erläutert in leichtverständlicher Weise dem Laien einige Fragen, die die Werkstoffversorgung auf dem Gebiet der Pigmente, Kunstharze und ölfreien Lacke betreffen. Der Chemiker dürfte kaum etwas ihn Interessierendes finden, er wird höchstens an der Bezeichnung „synthetische Körperfarben" Anstoß nehmen.

Wagner (Stuttgart).

Staub. Veröffentlichungen der Staubbekämpfungsstelle beim Verbande der deutschen gewerblichen Berufsgenossenschaften und Umschau über das Schrifttum. Heft 7 und 8. 113 und 116 Seiten mit 43 Abbildungen. (Halle a. d. S. 1937 und 1938, Verlag von Wilhelm Knapp.) Preis kart. je RM 5.—.

In diesen Jahrbüchern hat das Staubproblem die Pflege gefunden, die es eigentlich schon in früheren Jahrzehnten verdient hätte. Was hier behandelt wird, ergibt sich aus der Gruppeneinteilung der Umschau, die 120 Referate enthält: 1. Eigenschaften, Meß- und Untersuchungsverfahren. 2. Entstehung, Herstellung, Be- und Verarbeitung. 3. Stauberkrankungen des Menschen und ihre Verhütung. 4. Sonstige Staubschäden und Vorbeugungsmaßnahmen. 5. Gesetztum, Entscheidungen, Behörden.

In Heft 7 verzeichnet A. Lämmert die Aufgaben der Staubbekämpfungsstelle in den verschiedenen Berufen. Im Suchen nach einer Universal-Staub-Meßtechnik stellt O. M. Faber die Vorteile und Nachteile der Gravimetrie, Tyndallometrie und Konimetrie nebeneinander. Sie lassen sich in einer kleinen übersichtlichen Tabelle zusammenfassen. Faber gelangt zu dem Schlußsatz: „Wert und Unwert eines Meßverfahrens können stets nur relative Begriffe sein, bezogen auf den Endzweck der Messung."

Diese Ausführungen ergänzt Faber in Heft 8 in seinem mit vielen Instrument-Abbildungen versehenen Aufsatz „Meßverfahren zur Auswertung kleiner Staubproben." Zunächst beschränkt er sich auf den Quarzstaub, der wegen der gefürchteten Silikose immer mehr Beachtung gefunden hat. Er kommt seinem Ziel schon sehr nahe: Konimetrisch gewonnene, also kleine Staubproben mikroskopischer Teilchengröße sollen nach Teilchenzahl und Teilchengröße schnell und sicher ausgewertet werden, wobei möglichst geringe Streuung als selbstverständlich und objektive Messung als erstrebenswert zu betrachten sind. Die Reproduzierbarkeit muß sichergestellt sein.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Herausgegeben vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Band 1: Die Untersuchung nichtmetallischer Stoffe. XV, 340 S., mit 65 Abb. (Düsseldorf 1939, Verlag Stahleisen m. b. H.) Preis geb. RM 24.50.

Die stetig zunehmenden Anforderungen an die Qualität der Eisenwerkstoffe hat in den letzten beiden Jahrzehnten die Aufmerksamkeit auf die chemischen Fragen in den Eisenhüttenbetrieben gelenkt. Mit dem Eindringen chemischen Denkens setzte eine umfangreiche wissenschaftliche Tätigkeit ein, die ihren Niederschlag in zahlreichen Arbeiten gefunden hat, von denen in erster Linie die Untersuchungen über chemische Vorgänge bei hoher Temperatur (Metall-Schlacken-Gleichgewichte) und die Ausarbeitung neuer analytischer Verfahren zu nennen sind. Es ist sehr zu begrüßen, daß die neuen Erkenntnisse in einem groß angelegten Handbuch unter Leitung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute gesammelt und unter Hinzuziehung erster Fachkräfte in geschlossener Form herausgegeben werden.

Der vorliegende 1. Band des analytischen Teiles, der die Untersuchung nichtmetallischer Stoffe enthält, wurde von den Mitgliedern des Chemikerausschusses, d. h. von den führenden Chemikern der eisenschaffenden Industrie, in einer vorbildlichen Gemeinschaftsarbeit verfaßt. Diese Auswahl der Bearbeiter bietet Gewähr dafür, daß unter Hervorhebung der erprobten und täglich angewandten analytischen Verfahren ein getreues Bild des heutigen Standes unseres Wissens über dieses so wichtige Ge-

biet gegeben wird. Der Band enthält folgende Abschnitte: Die Untersuchung der Erze mit Angabe von Bestimmungsverfahren für seltene Metalle, wie Beryllium und Zirkon; Untersuchung von Rohphosphaten, von Zuschlägen, wie Kalk, Sand, Dolomit, Flußspat, Bauxit; Analyse von Gichtstaub unter besonderer Berücksichtigung der Zyanverbindungen; Untersuchung von normalen Schlacken und Sonderschlacken, die Alkalien (Sodaschlacke) oder seltenere Metalle enthalten; Untersuchung von Zementen und feuerfesten Steinen; analytische Prüfverfahren für feste Brennstoffe, Gase und Abgase einschließlich Bestimmung von Staub; Untersuchung von Kokereinebenprodukten, wie Teer, Pech, Benzol usw.; schließlich Analyse von Schmiermitteln, Isolierölen und Wasser.

In jedem dieser Hauptabschnitte wird auf die wichtige Probennahme mit der notwendigen Ausführlichkeit eingegangen. Anschließend folgt bei den einzelnen Elementen eine Angabe über den qualitativen Nachweis. Als ein besonderer Vorzug des vorliegenden Werkes muß bezeichnet werden, daß zahlreiche quantitative Bestimmungsverfahren unter Anführung des umfangreichen Schrifttums erwähnt werden, daß aber nur wenige, allgemein als brauchbar anerkannte und erprobte Arbeitsweisen eingehender beschrieben werden. Diese Beschreibung beginnt mit einer leicht verständlichen Schilderung der chemischen Grundlagen des Verfahrens. Anschließend werden Angaben über die erforderlichen Apparaturen gemacht und schließlich die Arbeitsweise mit allen Einzelheiten geschildert. Bei einem Vergleich mit anderen Büchern fällt auf, daß eine ganze Reihe von Bestimmungsmethoden mitgeteilt werden, die im Schrifttum noch nicht veröffentlicht sind.

Einen breiten Raum nehmen die rein physikalisch-analytischen Verfahren ein, die sich mehr und mehr in den Industrielaboratorien einbürgern. Neben der Potentiometrie und Kolorimetrie, die heute wohl in jedem fortschrittlichen Eisenhütten-Laboratorium angewandt werden, sind auch die polarographischen und spektral-analytischen Methoden berücksichtigt worden. Außer der chemischen Untersuchung der verschiedenen Stoffe sind noch die allgemein üblichen Verfahren zur Bestimmung rein mechanischer und physikalischer Größen, wie Erweichungspunkt, spezifisches Gewicht, Durchschlagsfestigkeit, Verbrennungswärme usw. beschrieben. Eine Erweiterung in dieser Richtung, z. B. zur Feststellung der einfachsten physikalisch-mechanischen Eigenschaften der feuerfesten Steine wäre sehr begrüßenswert.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß im letzten Abschnitt Verfahren zur Wiedergewinnung wertvoller Laboratoriumschemikalien angeführt sind.

Das Erscheinen des mit vielen vorzüglichen Bildern ausgestatteten Buches wird allseitig begrüßt werden. G. Naeser (Duisburg).

Holzhaltige Leichtbauplatten. Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein Deutscher Ingenieure und Deutschem Forstverein, Heft 7. 3. neubearbeitete Aufl. 99 Seiten mit 67 Abb. (Berlin 1938, VDI.) Preis RM 3.–.

Schon vor $2^1/_2$ Jahrtausenden wurden leichte Wände aus dicken Papiersorten in Japan zum Häuserbau verwandt. Papiermaché führte 1772 der Engländer Clay dafür ein. Die Herstellung ähnlicher Erzeugnisse stieg 1930 in den USA. auf 70 Millionen qm. Verwertet werden dafür Asbest, Bagasse, Baumwolle, Flachsstroh, Grasarten, Haare, Holz, Jute, Kapok, Kalkstein, Kokosfasern, Maisstengel, Moos, Papierabfälle, Stroh, Torf und Zellstoff. Die Herstellungen aus Holzfasern, die hier beschrieben werden, haben die meisten Vorzüge.

E. Mörath, F. Kollmann, W. Zeller teilen sich in diese Darstellung des Wärme- und Schallschutzes, der Festigkeit, des Widerstandes gegen Abnutzung, Feuer, Schwamm. Frost und Wasser.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Mikrophotographie. Von Dr. Gerhard Stade und Dr. Herbert Staude. 202 Seiten mit 163 Abbildungen. (Leipzig 1939. Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis RM 11.80, geb. RM 13.20.

Fehlen, wie bei diesem Buch, Möglichkeiten von Einwendungen, so kann die Anzeige kurz sein. Der optische Teil, in dem natürlich auch die Ultramikroskopie eine Rolle spielt, ist hauptsächlich behandelt, der photographische nur kurz. Die vielen Abbildungen zeigen neben der schematischen Optik und den Instrumenten auch Mikrophotographien von Objekten aus den verschiedensten Gebieten.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Abridged scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. Vol. 19. 288 Seiten mit Abb. (Rochester N. Y. 1938, Eastman Kodak Company.) Ohne Preisangabe.

Im Gegensatz zu den Röntgenstrahlen machen Elektronenstrahlen aus einer Schicht von AgBr oder AgJ kein Ag^2 frei. Nur eine Kristallisation erfolgt. Dagegen wird Ag^2 frei, wenn das AgBr in Form einer photographischen Emulsion in Gelatine eingebettet war. Wie J. J. Trillat und R. Mérigoux zeigen, lassen sich diese Silberspuren durch Elektronenstrahlen-Beugung nachweisen. — Die Diffusionen, Austauschadsorptionen usw. bei der Einwirkung von Entwicklern auf die photographischen Schichten behandeln R. M. Evans und W. T. Hanson. — Wie aus Zellulosederivaten Filme entstehen, zeigen S. E. Sheppard und P. T. Newsome. — Von den 36 übrigen Arbeiten betreffen viele wieder die optischen Sensibilisierungen. Daß auch hier die Kolloidlehre von Bedeutung ist, zeigt eine Arbeit über die örtliche Verteilung der Farbstoffe.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

On the mechanism of periodic movements of variation. Von Gerard Johannes de Groot jr. 75 Seiten. (Amsterdam 1938, Drukkerij Mulder & Zoon.) Ohne Preisangabe.

Untersuchungen über den Mechanismus der tagesperiodischen Bewegungen von Phaseolus multiflorus L. Die Gegenwart von Stärke im Blatt erweist sich hierfür als notwendig. Primär scheint es sich um p_H-Schwankungen zu handeln (zwischen p_H 5,5 und 6,5). In diesem Bereich zeigt sich eine Beeinflussung der Aktivität der Amylase. Dadurch ändert sich die Zuckermenge, die beim Abbau der Stärke entsteht. Damit treten jene Volumänderungen der Zellen ein, welche die Blattbewegungen herbeiführen.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 I.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Mai 1939

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der März-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Tagesnachrichten

Basel. Prof. Dr. W. Kuhn, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel, wurde das Ordinariat für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität Basel übertragen.

Berlin. Prof. Dr. R. Mentzel wurde als Nachfolger des Staatsministers Dr. Wacker mit der Leitung des Amtes für Wissenschaft im Reichserziehungsministerium betraut, nachdem er dort bereits sechs Jahre und seit längerem als Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Geschäftsführer des Reichsforschungsrates tätig war.

Prof. Dr. W. Schrauth, Hon.-Prof. an der Technischen Hochschule Berlin, Vorsitzender des Vorstandes und Betriebsführer der Deutschen Hydrierwerke A.-G., Vorsitzender der Fachgruppe für Fettchemie des Vereins Deutscher Chemiker, Mitglied des Vereins Deutscher Chemiker seit 1921, ist am 1. Mai im Alter von 58 Jahren gestorben.

Staatsrat Dr. A. Esau, o. Prof. und Direktor des Technisch-Physikalischen Instituts der Universität Jena wurde in gleicher Diensteigenschaft an die Technische Hochschule Berlin berufen.

Dr. H. Stuart, außerplanmäßiger Prof., wurde beauftragt, an der Technischen Hochschule Dresden im Sommersemester 1939 die Vertretung der freigewordenen Professur für Physik als Nachfolger von Prof. Dr. R. Tomaschek wahrzunehmen.

Dr. Georg Schroeter, emer. o. Prof. für organische Chemie, beging am 10. Mai d. Js. den 70. Geburtstag.

Bern. Dr. W. Feitknecht wurde zum a. o. Prof. im Vollamt befördert, unter Zuteilung eines Lehrauftrages für allgemeine, anorganische und physikalische Chemie.

Dr. R. Flatt wurde zum a. o. Prof. ernannt, mit dem Lehrauftrag für analytische, angewandte und technische Chemie.

Der a. o. Prof. für anorganische Chemie, Dr. R. Signer, wurde zum o. Prof. befördert unter gleichzeitiger Übertragung der Direktion des Chemischen Instituts.

Dresden. Der emer. Prof. für Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Dresden, Dr. A. Lottermoser, ist von der Kaiserl. Leopoldin.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle in Anerkennung seiner führenden Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie und insbesondere der Erforschung des kolloiden Zustandes zum Mitglied ernannt worden.

Die 77. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure im NSBDT. findet in Dresden in der Zeit vom 17. bis 23. Mai 1939 statt. Im Mittelpunkt der Tagung steht das in 15 Fachsitzungen aufgeteilte wissenschaftliche Vortragsprogramm, das die wichtigsten Gegenwartsaufgaben und Arbeitsergebnisse auf den Gebieten der Maschinenelemente, der Getriebetechnik und Feinmechanik, der Kraftverkehrstechnik, Wärmeforschung, Feuerungs- und Strömungstechnik, der Leichtmetallschweißung, Verfahrenstechnik, Textiltechnik, der Kunst- und Preßstoffe, der Technik der Braunkohlengewinnung und -verarbeitung sowie der Technikgeschichte behandelt. Anschließend findet ebenfalls in Dresden, am 22. und 23. Mai 1939, die von der Arbeitsgemeinschaft Kältetechnik des VDI. und dem Fachausschuß für die Forschung in der Lebensmittelindustrie des VDI. und Vereins Deutscher Chemiker veranstaltete VDI-Kältetagung statt.

Frankfurt a. M. Doz. Dr. W. Dirscherl, n. b. a. o. Prof. an der Universität Frankfurt a. M., wird in der Medizinischen Fakultät der Universität Göttingen im Sommersemester 1939 die Vertretung der Professur für Physiologische Chemie wahrnehmen.

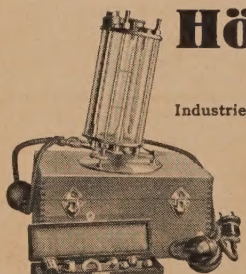
Graz. Dr. phil. habil. C. Kröger, n. b. a. o. Prof., Obering. am Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule und Universität Breslau, wurde beauftragt, die Professur für allgemeine und anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie an der Technischen Hochschule Graz als Nachfolger von Prof. Jantzsch vertretungsweise zu übernehmen.

Halle. Assistent Dr. H. Harms wurde beauftragt, in der Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Halle die Einführung in die Mathematische Behandlung physikalisch-chemischer Probleme in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Leipzig. Unser Mitglied Dr. Hans Schmidt, Laboratorium für angewandte Chemie, Leipzig, ist am 27. April 1939 verstorben.

München. Prof. Dr. R. Tomaschek, Ordinarius der Physik an der Technischen Hochschule Dresden, wurde in gleicher Diensteigenschaft an die Technische Hochschule München berufen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung



Höppler-Viskosimeter

Industriemodell

D. R. P.

Präzisionsmodell

Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler-Viskosimeter

den größten Meßumfang und die höchste Meßgenauigkeit.

Meßbereich: 0,01 bis 1 000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).

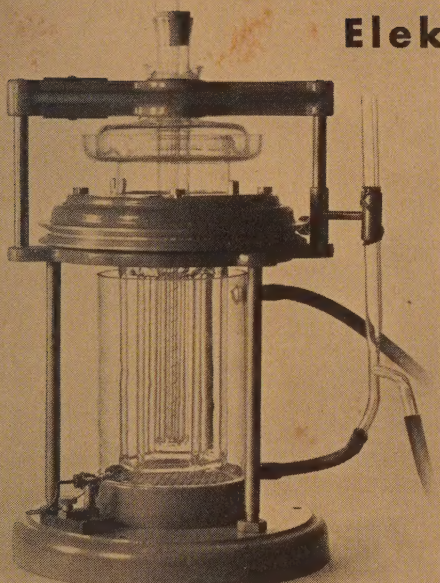
Meßgenauigkeit: ± 0,1 bis ± 0,5% absolut. **Meßergebnis:** im absoluten Maßsystem (Centipoise).

Temperaturbereich: von — 30° bis + 100 bzw. 150° C.

Zur amtlichen Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugelassen.

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden Abteilung Apparatebau.



Elektroschnelldialysator

nach Prof. Brintzinger

Schnelle Entsalzung

von

allen biologischen

Präparaten

Bitte Druckschriften 5025 und 5458 anfordern vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Filt 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration

Dialyse · Elektrodialyse

Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Einbanddecken

für den **Band 84/85** der Kolloid-Zeitschrift sowie für frühere Bände sind noch lieferbar und zum Preise von RM 2.– (zuzügl. Porto) durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** zu beziehen.

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt 18 kostenlos.

Rost-Schutz

Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt 18 R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Emil Paßburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Charlottenburg 4

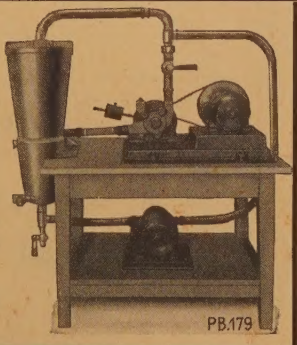
Fernsprecher: Berlin 963123

Kolloidmühlen

Molaroidmühlen-Emulgatoren · Verdampfer Vakuum-Trockner

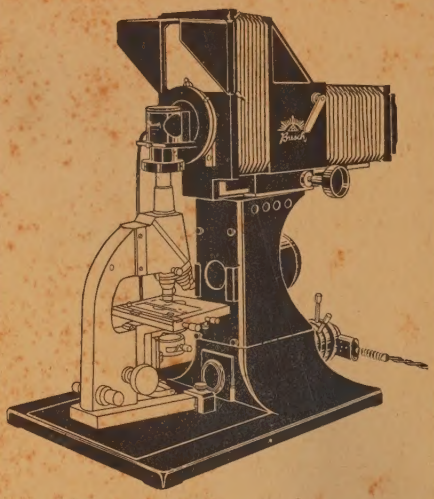
Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich



PB 179

Filed in Stacks



Busch

CITOPHOT

zur Aufnahme aller Objekte
im durchfallenden und auffallenden Licht
ist in Verbindung

mit Ihrem Mikroskop

infolge der zahlreichen Konstruktions- und Arbeitsvorteile

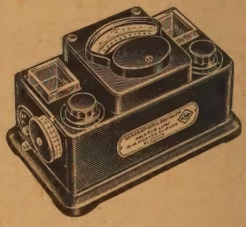
das moderne u. preiswerte Gerät für Mikro- und Makro-Photographie, Zeichnen und Projektion

- Horizontale Lage des Kamerabalgens
- Denkbar bequeme Bedienung
- Unübertroffene Standfestigkeit für alle Vergrößerungen

Fordern Sie Prospekt, Beratung und Kostenanschlag

EMIL BUSCH AG · RATHENOW

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über Volmer, Kinetik der Phasenbildung.